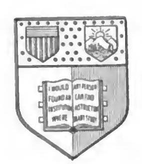
Mitteilungen

Vereinigung deutscher landwirtschaftlicher ...








CORNELL UNIVERSITY LIBRARY
3 1924 071 809 259

Mitteilungen
der
Vereinigung Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen.

Heft 1.

Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

In Gemeinschaft mit
Dr. R. Dorsch, F. Aschoff und R. Kunze
von
Prof. Dr. Paul Wagner
Geh. Hofrat
Vorstand der Großh. Hess. Landw. Versuchsstation Darmstadt.



BERLIN.
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY.
Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
SW., Hedemannstrasse 10.
1903.
Printed in Germany

Vorwort.

Die „Vereinigung Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen“ beabsichtigt, im Verlag von Paul Parey in Berlin eine Reihe von Einzelheften erscheinen zu lassen, welche den gemeinsamen Titel „Mitteilungen der Vereinigung Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen“ führen. Der Inhalt der Hefte wird sich auf das gesamte Tätigkeitsgebiet der vereinigten Institute erstrecken und in erster Linie diejenigen Forschungsarbeiten zur Kenntnis bringen, die auf dem Gebiet der Pflanzenproduktion, der Viehhaltung und der landwirtschaftlichen Nebengewerbe zu klaren, sichergestellten und praktisch verwertbaren Ergebnissen geführt haben. Die Darstellung soll kurz, bestimmt und übersichtlich sein, und der Umfang der Hefte, deren jedes einzeln durch den Buchhandel erhältlich ist, wird in der Regel 4 bis 5 Druckbogen nicht überschreiten. Dem vorliegenden ersten Heft wird in kurzem ein zweites folgen, welches einige praktisch wichtige Stickstoffdüngungsfragen behandelt.

Darmstadt, April 1903.

Der Vorsitzende
der „Vereinigung Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen“:

Wagner.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Abschnitt.

Zur Aufklärung und Abwehr.

Zweiter Abschnitt.

Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln bei der Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Dritter Abschnitt.

Vorschriften zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.



Erster Abschnitt.

Zur Aufklärung und Abwehr.

I. Der Beschluß des „Verbandes Landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche" bezüglich der bei Schiedsanalysen zu befolgenden Methode der Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Nachdem im Jahre 1900 der Austritt

des Institutes für Gärungsgewerbe zu Berlin,
der Landwirtschaftlichen Versuchsstation der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft zu Berlin,
der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Braunschweig,
der Großherzogl. Hessischen Landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt,
der Agrikulturchemischen Versuchsstation Halle a. S.,
der Königl. Württembergischen Samenprüfungs-Anstalt Hohenheim,
der Kaiserl. Landwirtschaftlichen Versuchsstation Kolmar i. Els.,
der Großherzogl. Badischen Landw. Botanischen Versuchsstation zu Karlsruhe,
der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Posen

aus dem „Verband Landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche" erfolgt ist, und

die Großherzogl. Badische Landwirtschaftliche Versuchsstation Augustenberg (Prof. Dr. Behrens),
das Institut für Gärungsgewerbe in Berlin (Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Delbrück, Prof. Dr. Saare),
die Landwirtschaftliche Versuchsstation Braunschweig (Prof. Dr. H. Schultze),
die Großherzogl. Hessische Landwirtschaftliche Versuchsstation Darmstadt (Geh. Hofrat Professor Dr. P. Wagner),
die Versuchsstation für die Landwirtschaftskammer der Provinz Sachsen (Professor Dr. Schneidewind),

die Bakteriologische Abteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Halle (Dr. W. Krüger),
die Agrikulturchemische Kontrollstation Halle (L. Bühring),
die Botanische Versuchsstation in Halle (Dr. Steffeck),
die Königl. Württembergische Samenprüfungs-Anstalt Hohenheim (Professor Dr. Kirchner),
das Technologische Institut der Königl. Landwirtschaftsanstalt Hohenheim (Professor Dr. Behrend),
die Kaiserl. Landwirtschaftliche Versuchsstation Kolmar i. Els. (Prof. Dr. Kulisch),
die Landwirtschaftliche Versuchsstation Posen (Dr. Gerlach)

am 14. Juli 1901 zu einer

„Vereinigung Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen"

zusammengetreten sind, ist der Verband nicht mehr als eine Vertretung der landwirtschaftlichen Versuchsstationen des Deutschen Reiches anzusehen, und es haben somit die seit Juli 1901 vom Verband gefaßten bezw. die künftig von ihm zu fassenden Beschlüsse keine allgemeine Gültigkeit mehr, insbesondere nicht für die der «Vereinigung» angehörenden Institute, sofern sie nicht ausdrücklich von diesen anerkannt worden sind.

Der «Verband Landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche» hat nun in seiner 15. Hauptversammlung in erster Lesung und in seiner 17. Hauptversammlung in zweiter Lesung eine früher getroffene Vereinbarung, welche sich auf die Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure in Thomasmehlen bezog, aufgehoben. Gedachter Vereinbarung gemäß war der Gehalt der Thomasmehle an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure nach der Molybdänmethode zu bestimmen. Zwar hatte sich erwiesen, daß auch die bequemere Methode der sogenannten direkten Fällung in der Regel hinreichend genaue Resultate ergab; da jedoch über die Zuverlässigkeit dieser Methode noch nicht genügende Erfahrungen vorlagen, so war bestimmt worden, daß in Differenzfällen ausschließlich die Resultate der Molybdänmethode maßgebend sein sollten.

Der «Verband» hat diese Vereinbarung aufgehoben. Er hat behauptet, daß die Molybdänmethode unsicher sei, insbesondere die von mir gegebene Vorschrift zur Ausführung der Molybdän-

methode unrichtige Ergebnisse liefere, und hat demgemäß beschlossen, daß «bei Schiedsanalysen, welche die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure betreffen, vorläufig die direkte Fällungsmethode mit Magnesiamixtur nach Böttcher anzuwenden sei». Dieser Beschluß ist gefaßt worden, ohne daß der Verband den Versuch gemacht hat, sich dieserhalb mit der «Vereinigung» zu verständigen. Wäre dieser Versuch gemacht worden, so würde ich die folgenden Einwände erhoben haben:

1. Die Behauptung, daß die Molybdänmethode unsicher ist und daß die von mir gegebene Vorschrift zur Ausführung derselben unrichtige Ergebnisse liefert, ist falsch. Es ist vielmehr nachgewiesen worden, daß die Molybdänmethode bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln vollkommen genau und zuverlässig ist, und ich bin in der Lage, diesen Nachweis durch neue Arbeiten weiter zu bestätigen.

2. Die direkte Fällungsmethode habe ich als eine «bequemere und in der Regel auch hinreichend genaue» bezeichnet unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß sie unter Befolgung derjenigen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werde, welche ich auf der Versammlung des Verbandes zu Harzburg am 18. September 1897 angegeben und in meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure»*) dargelegt habe. Ausnahmefälle aber gibt es, in welchen die direkte Methode durchaus falsche Ergebnisse liefert, und aus diesem Grunde ist es nicht statthaft, sie für alle streitigen Fälle als die ausschlaggebende zu bestimmen.

3. Es ist nicht nur möglich, sondern in hohem Grade wahrscheinlich, daß man ohne Gefahr an die Stelle der, wenn auch genauen und sicheren, so doch umständlicheren Molybdänmethode die erheblich bequemere direkte Fällungsmethode setzen kann. Es ist zuvor aber das Folgende notwendig:

a. Es ist die direkte Fällungsmethode nach allen Richtungen hin auf etwa noch nicht erkannte Fehlerquellen zu prüfen.

b. Es ist auf Grund der Ergebnisse der unter a. gedachten Prüfung eine ganz bestimmte, auf alle Fehlerquellen hin-

*) Verlag Paul Parey, Berlin 1899.

weisende Vorschrift zur Ausführung der direkten Fällungsmethode zu geben.

c. Es muß volle Sicherheit geboten sein, daß bei Ausführung der direkten Methode entweder keine Fälle vorkommen, in welchen dieselbe unrichtige Ergebnisse liefert, oder aber, es muß volle Sicherheit gegeben sein, daß die gedachten Ausnahmefälle sofort und unbedingt als solche erkannt werden.

d. Es muß festgesetzt werden, wie in denjenigen Ausnahmefällen verfahren werden soll, in welchen die direkte Methode etwa nicht anwendbar ist.

Diese Punkte würde ich, wie gesagt, geltend gemacht haben und ich werde dieselben hier besprechen.

Zunächst seien die Gründe geprüft, welche den Verband zu dem oben angegebenen Beschluß geführt haben.

1. Die Behauptung des Verbandes, daß die Vorschriften zur Ausführung der Bestimmungsmethode zitronensäurelöslicher Phosphorsäure „unklar und verschiedengestaltig" seien und daß hierin die Ursachen der vorkommenden Differenzen in den Analysen gesucht werden müßten.

Prof. Dr. von Soxhlet hat als Referent des Düngerausschusses auf der 15. Hauptversammlung des Verbandes vom 14. September 1900*) zunächst bemängelt, daß ich zur Ausfällung von 50 ccm der zitronensauren Phosphatlösung 100 ccm Molybdänlösung, bei einer drei Jahre später gegebenen Vorschrift nur 80 bis 100 ccm Molybdänlösung angegeben habe.

Darauf erwidere ich, daß hierin wohl keine «Unklarheit» oder eine das Resultat beeinflussende Änderung der Vorschrift liegt. Jedem zur Ausführung einer Phosphorsäureanalyse befähigten Chemiker ist ja bekannt, daß die in der Vorschrift angegebene Menge der zuzufügenden Molybdänlösung als eine nur ganz ungefähre anzusehen ist. Der betreffende Chemiker hat bei jeder Phosphorsäurebestimmung zu prüfen, ob er eine genügende Menge von Molybdänlösung zugefügt hat oder nicht. Selbst 100 ccm Molybdän-

*) «Landw. Versuchsstationen», Band 56, Seite 6.

lösung, die unter normalen Verhältnissen ausreichen, können unter Umständen als zu gering befunden werden, denn es ist bekannt, daß alte Molybdänlösungen oft einen großen Teil ihrer Molybdänsäure durch Abscheidung verloren haben und dementsprechend geschwächt worden sind. Es ist also jedem Analytiker selbstverständlich, daß er im Einzelfall prüfen muß, ob die zugefügte Menge Molybdänlösung ausreichend war, um alle Phosphorsäure abzuscheiden oder nicht. Andrerseits aber soll auch keine Verschwendung mit Molybdänsäure getrieben werden, und da unsere Erfahrung inzwischen ergeben hatte, daß bei den weitaus meisten Thomasmehlen schon ein Zusatz von 80 ccm Molybdänlösung ausreichend war, so habe ich, um hierauf hinzuweisen, drei Jahre später anstatt 100 ccm Molybdänlösung «80—100 ccm» angegeben. Dies war also durchaus korrekt, und v. Soxhlets Bemängelung ist unbegründet.

v. Soxhlet bemängelt ferner*), daß ich im Jahre 1896 vorgeschrieben hätte, das Becherglas, welches die Mischung aus Phosphat- und Molybdänlösung enthalte, «in ein auf etwa 80 oder 90 oder 95 Grad C. erwärmtes» Wasserbad zu stellen, während ich in dem gleichen Jahre an anderer Stelle eine Temperatur von 80—95° C. angegeben habe. Es genügt wohl, wenn ich einfach konstatiere, daß v. Soxhlet hierin eine Inkonsequenz bezw. eine «Änderung» oder «Ungenauigkeit» der Vorschrift erblickt!

Diese Vorschrift, sagt v. Soxhlet weiter, habe nach ihm gewordener Mitteilung keine Änderung seitens des Düngerausschusses gefunden, und **„trotzdem“** hätte ich drei Jahre später angegeben:

> «Die Mischung wird durch Einstellen in ein Wasserbad auf 60—70° C. erwärmt!»

Ich bemerke hierzu, daß es mir unverständlich ist, wie man in dieser Angabe eine «neue Vorschrift» erblicken kann. Wenn man die Mischung — wie früher angegeben — «10—15 Minuten lang in ein auf 80—95° C. erwärmtes Wasserbad» stellt, so erwärmt sie sich auf ungefähr 60—70° C. Da nun die Angabe, auf welchen ungefähren Temperaturgrad die Mischung durch Einstellen

*) a. a. O., Seite 5 und 6.

ins Wasserbad gebracht werden soll, präziser ist, und auch bequemer für den ausführenden Chemiker, als die Angabe, wie heiß das Wasserbad sein und wie lange die Mischung in diesem stehen soll, so habe ich drei Jahre später der oben genannten Angabe den Vorzug gegeben. Es ist nicht einzusehen, wie Professor v. Soxhlet darin eine das Resultat beeinflussende «neue» Vorschrift erkennen kann. Sein Einwand ist um so befremdlicher, als doch jedes Laboratorium aus eigner Erfahrung über die Frage orientiert sein muß, ob und in welchem Maße durch stärkeres oder geringeres bezw. längeres oder kürzeres Erwärmen der Molybdänmischung ein Fehler entstehen kann. Hätte man in München eine dahingehende Prüfung vorgenommen, so würde man — wie ich weiter unten zeigen werde — erfahren haben, daß es überhaupt ganz gleichgültig ist, ob man die Mischung auf 80 oder 60 oder gar nur auf 40 Grad C. erwärmt. Meine sich gegenseitig deckenden Angaben, die Mischung entweder «10—15 Minuten lang in ein auf 80—95° C. erhitztes Wasserbad zu stellen» oder aber die Mischung «durch Einstellen ins Wasserbad auf 60—70° zu erwärmen» und dann bei Zimmertemperatur erkalten zu lassen, sind also vollkommen korrekt und durchaus präzise genug, denn man kann die von mir angegebenen ungefähren Temperaturgrenzen nach unten oder nach oben erheblich überschreiten, ohne ein fehlerhaftes Resultat zu erhalten. Weiter unten werde ich dies zeigen.

v. Soxhlet sagt weiter:

> «Die frühere Vorschrift, daß die Bestimmung verworfen werden müsse, wenn sich der Molybdänniederschlag nicht klar in 2%igem Ammoniak löst, fehlt in der Vorschrift vom Februar 1899 ganz.»

Diese Behauptung v. Soxhlets ist unrichtig. In der Vorschrift vom Februar 1899*) ist in Übereinstimmung mit meinen früheren Publikationen die Forderung, daß der Molybdänniederschlag sich schnell und klar in 2%igem Ammoniak auflösen müsse, nicht nur nicht fortgelassen, sondern sie ist sogar mit fetter Schrift hervorgehoben. Unter den «Bemerkungen zu der Methode» auf Seite 44 steht deutlich zu lesen:

---

*) «Die Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure», 1899.

«Es ist daher sorgfältig darauf zu achten, daß der gelbe Niederschlag sich in dem ungewärmten 2%igen Ammoniak **schnell und vollkommen klar** löse.»

Es ist unverständlich, wie Prof. v. Soxhlet diesen Satz übersehen und seiner Behauptung, daß er fehle, die hämische Bemerkung beifügen konnte: «wahrscheinlich deshalb, weil das Opalisieren der Ammoniaklösung gar nicht zu den Seltenheiten gehört und **zu viele Bestimmungen verworfen werden müßten.**»

v. Soxhlet sagt ferner auf Seite 9:

«Die Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur von möglichst genau 17,5° C. bei der Extraktion der Thomasmehle ist praktisch unmöglich, wenn im Hochsommer die Temperatur der Laboratoriumsräume 25° C. beträgt. In seiner Zusammenstellung der Beratungen des Düngerausschusses sagt hierzu Wagner: „Abweichungen von dieser Temperatur bedingen große Fehler. Deshalb muß der Rotierapparat auch in einem Zimmer aufgestellt werden, dessen Temperatur derartig ist, daß sich die Temperatur der Zitratlösung in den Halbliterflaschen während des halbstündigen Ganges desselben nicht verändert." Wir haben anfangs August ds. Js. konstatiert, daß die genau eingehaltene Anfangstemperatur auf 24° C. stieg. Ein Mittel zur Abhülfe gibt es bei der jetzt vorgeschriebenen Arbeitsweise nicht.»

Darauf antworte ich, daß es mir unverständlich ist, wie man behaupten kann, die Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur von möglichst genau 17,5° C. sei im Hochsommer bei etwa 25° C. Zimmertemperatur «praktisch unmöglich». Sie ist nicht nur praktisch möglich, sondern es macht auch nicht die geringste Schwierigkeit, die Fehler, welche durch Temperaturveränderung entstehen können, vollkommen auszuscheiden. Steht kein im Sommer hinreichend kühler bezw. im Winter gleichmäßig gewärmter Raum zur Verfügung, so kann man sich doch auf andere Weise mit größter Leichtigkeit helfen. Auch in unserm Laboratorium können ausnahmsweise Temperaturen vorkommen, die bis zu 7° C. nach unten oder nach oben von der normalen Temperatur abweichen. Aber das tut ja nichts. Die 30 Minuten lang rotierende Halbliterflasche kann man doch mit Leichtigkeit soweit vor Erwärmung oder vor Abkühlung schützen, daß die Temperatur ihres Inhalts

sich nur wenig ändert. Ja, es macht außerdem gar keine Schwierigkeit, den Fehler, der durch eine geringe Temperaturänderung entstehen kann, vollständig aufzuheben. Früher benutzten wir — wie ich seinerzeit auch mitgeteilt habe — einen Rotierapparat, der aus einem hölzernen, mit Fächern versehenen und überall mit Filz ausgekleideten, um seine Achse drehbaren Kasten bestand. Eleganter und bequemer fanden wir später den aus Eisen konstruierten Apparat, von dem ich seinerzeit in der «Chemikerzeitung» eine Abbildung gegeben habe, und der von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt hergestellt wird. Diesen Apparat hatten wir in einem Raum aufgestellt, der im Sommer genügend kühl sich hielt und auch im Winter gleichmäßig genug erwärmt werden konnte. Als wir dann aber infolge großer Vermehrung von Thomasmehlanalysen genötigt waren, zwei solcher Apparate in Betrieb zu halten und für diese keinen Raum fanden, der stets ganz gleichmäßig temperiert war, isolierten wir, sobald dies notwendig erschien, die Halbliterflaschen sehr einfach dadurch, daß wir sie in ein bis an den Hals der Flasche reichendes, mit dickem Filz ausgekleidetes Blechfutteral schoben und sie dann dem Rotierapparat einfügten. Diese Vorrichtung ist höchst bequem und durchaus genügend wirksam. Erhöht sich im Sommer — was ja auch nur selten vorkommt — die Zimmertemperatur selbst auf 27° C., so erhöht sich die anfängliche Normaltemperatur des Inhalts der Flasche während des Rotierens nur um 3° C., sobald die Schutzvorrichtung angebracht wird. Der dadurch entstehende Fehler beträgt nach unsern Ermittlungen durchschnittlich 0,12% Phosphorsäure. Aber auch dieser Fehler läßt sich vollkommen dadurch aufheben, daß man der Zitratlösung in solchen Fällen eine Temperatur von 16° C. gibt. Diese erwärmt sich dann während der ersten Viertelstunde auf ungefähr 17,5°, nach der zweiten Viertelstunde auf ungefähr 19° C. Die Plus- und Minusfehler, die durch die Abweichung bis zu minus 1,5° in der ersten Viertelstunde und bis zu plus 1,5° C. in der zweiten Viertelstunde entstehen, und die überdies schon so gering sind, daß sie nicht durch eine einzelne Analyse, sondern nur durch das Mittel einer großen Reihe von Parallelanalysen nachgewiesen werden können, gleichen sich dabei mit absoluter Genauigkeit aus.

Die Behauptung v. Soxhlets, daß es **„praktisch unmöglich“** sei, die vorgeschriebene Temperatur möglichst genau einzuhalten, ist also unrichtig. Ich mache darauf aufmerksam, daß ich weiter unten noch genauer zeigen werde, wie groß die durchschnittliche Abweichung unter den Ergebnissen ist, die bei nicht genauer Einhaltung der Temperatur entstehen kann.

Prof. v. Soxhlet sagt endlich auf Seite 9:

«Die Vorschrift über das Absieben grober Teile, welche lautet: Thomasmehle, in denen dem Augenschein nach gröbere Teile vorhanden sind, werden durch ein 2-mm-Sieb abgesiebt, gibt dem subjektiven Urteil den weitesten Spielraum. Wagner hält das Aussieben gröberer Teile für absolut notwendig. Eine Übereinstimmung sei sonst nicht zu erreichen.»

Darauf erwidere ich, daß es sich hier um das Folgende handelt:

Normal beschaffene Thomasmehle passieren ein 2-mm-Sieb ohne Rest. Nur in Ausnahmefällen kommt es vor, daß infolge einer Beschädigung der in den Mühlen angewandten Siebe Stückchen ungemahlener Schlacke in der Probe sich finden, die einen größeren Durchmesser als 2 mm haben und eine Schwere von $^1/_2$ bis 1, ja sogar von mehreren Grammen erreichen können.

Wenn man nun der Vorschrift gemäß 5 g Thomasmehl zur Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure abwiegt, und es gelangt durch Zufall und unbemerkt ein Stückchen ungemahlener Thomasschlacke von etwa $^1/_2$ g in diese Probe, so erhält man natürlich ein fehlerhaftes Resultat; denn das $^1/_2$ g schwere unzermahlene Stückchen gibt keine Phosphorsäure an die Zitronensäure ab. Man erhält somit ein um 10% zu geringes Resultat. Ich sage «zu geringes», denn in der Regel wird das in dem 5 g betragenden Teil der Probe hineingeratene Stückchen doch nur ein vereinzeltes sein. Es müßte ja der allermerkwürdigste Zufall sein, wenn in solchem Fall 10% der Gesamtprobe aus solchen ungemahlenen Stückchen beständen.

Nun würde es zwar ein großer Mangel an Achtsamkeit des betreffenden Chemikers sein, wenn unbemerkt beim Abwiegen der 5 g betragenden Teilprobe ein ungemahlenes Körnchen von etwa $^1/_2$, oder zwei Körnchen von je etwa $^1/_4$ g in die Probe gelangten. Das darf nicht vorkommen. Aber es kommt erfahrungsgemäß doch

einmal vor, und damit ein solcher Fehler von vornherein ausgeschlossen sei, habe ich in unserm Laboratorium bestimmt und auch seinerzeit dies im Verband empfohlen, daß jede zur Einsendung kommende Probe Thomasmehl durch ein 2-mm-Sieb gebracht wird. Bleibt dabei ein Siebrückstand, so wird derselbe gewogen und als unlöslich in Zitronensäurelösung angesehen. Der im Siebprodukt festgestellte Gehalt an löslicher Phosphorsäure wird dann durch Rechnung um so viel vermindert, als dem Gehalt der Probe an Siebrückstand entspricht. Diese Sieboperation, welche, wie ich sagte, ganz regelmäßig in unserm Laboratorium bei allen zur Einsendung gelangenden Thomasmehlproben geschieht, hat, wie man erkennen wird, zweierlei Zweck. Einmal verhütet sie, daß vereinzelt vorkommende, dem Durchschnitt der Probe nicht entsprechende gröbere Stückchen Thomasschlacke zufällig in den 5 g betragenden Teil der Untersuchungsprobe gelangen, durch welche ein zu geringes, d. h. dem wahren Mittel der Gesamtprobe nicht entsprechendes Resultat würde gefunden werden. Andrerseits verhindert die Sieboperation aber auch, daß das ungehörige Vorkommen gröberer Stücke unbemerkt und ungestraft bleibe. Werden diese groben Stückchen abgesiebt, gewogen und als «unlöslich» in Abzug gebracht, so bezahlt der Landwirt nur die in dem Siebprodukt nachgewiesene lösliche und nicht auch die in den ungemahlenen gröberen Stückchen enthaltene unlösliche Phosphorsäure.

Ich glaube nicht, daß Prof. v. Soxhlet gegen dies Verfahren etwas einwenden kann und auch etwas einwenden will. Wenn er aber durch seine Bemerkung nur hat rügen wollen, daß man das Absieben der Thomasmehle durch ein 2-mm-Sieb nicht als **Regel** vorgeschrieben habe, so bemerke ich dazu, daß ich stets für diese Regel eingetreten bin. Er führt ja auch wörtlich an:

«Wagner hält das Absieben gröberer Teile für absolut notwendig.»

Es mag hier noch die folgende kurze Notiz von Interesse sein. Von den in der ersten Hälfte des Jahres 1902 bei uns eingegangenen 1700 Thomasmehlproben enthielten 17 Proben einen im 2-mm-Sieb verbleibenden Rückstand, welcher in Prozenten der Gesamtprobe betrug:

Journal-No.	Rückstand %	Journal-No.	Rückstand %
8	2,30	1000	1,51
89	0,58	1570	2,40
360	0,92	1606	0,93
450	1,97	1836	1,28
452	1,89	2284	1,27
501	1,82	2641	1,85
553	10,26	2769	0,34
621	1,48	2794	1,27
719	2,22		

während die übrigen 1683 Proben entweder keinen Rückstand oder nur ein paar kleine Körnchen hinterließen, deren Gesamtgewicht weniger oder bis zu 0,2% betrug.

2. Die Behauptung des Verbandes, daß es unmöglich sei, nach den jetzt geltenden „unklaren und verschiedengestaltigen“ Vorschriften übereinstimmende Resultate zu erzielen.

In den voraufgegangenen Darlegungen habe ich die von v. Soxhlet versuchten Nachweise, daß in den von mir gegebenen Vorschriften zur Ausführung der Bestimmungsmethoden Unklarheiten, Widersprüche, Ungenauigkeiten und unerfüllbare Forderungen seien, sämtlich widerlegt. Wir haben nun zu prüfen, ob denn die Behauptung v. Soxhlets überhaupt richtig ist, daß die Unmöglichkeit der Erzielung übereinstimmender Resultate vorgelegen hat, ehe der Verband zu dem auf Seite 2 genannten Beschluß sich gezwungen sah.

Ich habe unsere Akten durchgesehen, in welchen diejenigen Ergebnisse verzeichnet stehen, welche bei der Untersuchung von Thomasmehlproben gewonnen wurden, die auf Veranlassung der betreffenden Lieferanten oder Konsumenten entweder von uns an andere Versuchsstationen oder von anderen Versuchsstationen an uns gesandt wurden. Wir führen hierüber sorgfältig Buch, damit wir jederzeit überblicken können, wie es mit der Übereinstimmung steht.

Die weitaus meisten solcher Teilproben von Thomasmehlen haben wir von der Versuchsstation Bonn erhalten, bezw. an diese zu senden gehabt. Dann folgt die Versuchsstation Kempen, dann weitere Versuchsstationen. In Bonn und Darmstadt sind während

der letzten drei Jahre nicht weniger als 116 Proben der gleichen Thomasmehle zur Untersuchung gelangt. Ich habe die Ergebnisse derselben in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die Differenzen zwischen Bonn und Darmstadt sind, wie man ersehen wird, in den weitaus meisten Fällen sehr gering. Das Mittel aller Proben berechnet sich wie folgt:

Bonn fand: **14,04%** zitronensäurelösliche Phosphorsäure,
Darmstadt fand: **14,04%** „ „ .

Die Übereinstimmung ist im Mittel also eine absolute gewesen.

Hier trifft demnach die Behauptung v. Soxhlets nicht zu, daß es nach den bestehenden Vorschriften — und die vorgeführte Analysenreihe umfaßt den Zeitraum von drei Jahren — unmöglich sei, übereinstimmende Ergebnisse bei der Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure unter Versuchsstationen zu erzielen.

Tabelle 1.

Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure in Thomasmehlen, die in gleichen Proben einerseits auf der Versuchsstation Darmstadt, andererseits auf der Versuchsstation Bonn ausgeführt wurden.

Journal-No.	Ergebnis der Versuchsstation		Journal-No.	Ergebnis der Versuchsstation	
	Darmstadt %	Bonn %		Darmstadt %	Bonn %
1943	14,02	14,15	4450	16,64	16,64
1986	15,27	15,30	4755	12,97	12,90
2499	12,97	12,80	4756	13,33	13,60
3528	14,86	15,15	5458	13,98	14,40
3529	14,62	14,85	5553	14,18	14,15
3750	14,38	14,20	5620	16,62	16,40
4735	14,66	14,25	371	12,17	12,10
123	12,36	12,15	374	13,30	13,04
1129	13,95	14,10	485	12,12	12,10
2104	12,36	12,30	717	16,77	16,31
2396	12,39	12,80	912	15,88	15,65
2397	12,34	12,45	2525	13,73	14,10
2449	13,91	13,90	2792	15,27	15,55
4117	12,63	12,90	2819	13,26	13,70
4	11,09	10,90	2942	14,46	14,65
5	11,19	11,05	2954	12,84	13,05
6	11,25	10,95	4258	12,76	13,00
7	13,63	13,35	4808	14,58	14,55
8	13,56	13,30	5005	15,39	15,35
1999	13,56	13,75	347	13,33	13,35

Journal-No.	Ergebnis der Versuchsstation Darmstadt %	Ergebnis der Versuchsstation Bonn %	Journal-No.	Ergebnis der Versuchsstation Darmstadt %	Ergebnis der Versuchsstation Bonn %
745	14,28	14,60	1312	12,18	12,15
747	15,62	15,65	1313	11,98	11,75
748	14,15	14,00	1314	12,49	12,30
815	12,71	12.75	1315	16,19	16,40
995	12,99	13,05	1753	15,22	15,10
1659	14,59	14,65	2153	14,61	14,76
2561	13,00	13,15	2154	12.71	12,80
2640	13,43	13,40	2291	13,02	13,05
2735	12,51	12,50	2594	17,21	17,25
2736	13,25	13.26	2595	14,46	14,45
2830	12,92	13,30	2746	13,44	13,35
2831	12,92	12.80	2747	17,12	17,00
2999	15,68	15,65	3055	13,54	13,00
3000	12,92	12,70	3056	17,10	17,20
3074	15,75	15,50	3170	13,05	12.95
3075	12,95	13,00	3334	14.42	14,50
3208	17,87	18,15	3382	16,30	16,06
3392	12,58	12,30	465	12,61	12,30
3393	16,54	16,45	4690	15,49	16,00
3628	15,62	15,65	4691	16,93	16,80
3629	19,54	19,67	915	13,15	13,45
3852	18,02	18,25	916	13,06	12,50
4316	16,29	16.15	996	12,73	12,60
4901	16,08	15,85	1874	13,31	13,35
5047	17.44	17,55	2350	13,02	13,15
5103	16,47	16,50	2351	13,36	13,30
5198	13.15	12,70	2352	13,02	13,45
5199	18,29	18,25	2353	11,78	12,20
5329	12,62	12,55	2545	12,94	13,00
5330	12.73	12,75	2546	12,18	12,30
5417	13,37	13,25	3041	12,75	13,00
349	15,95	16,10	4524	12,92	13,20
350	12,19	12,30	4525	12,44	12,55
475	13,20	13,05	410	16,46	15,95
476	12,77	12,70	1605	13,70	13,60
477	12,85	12,70	1606	12,85	13,25
578	15,58	15,75	1840	15,64	15,90
863	13,11	13,00	2567	12,27	12,45

Gesamtmittel der 116 Analysen von Darmstadt: 14,04 %,
„ „ „ „ „ Bonn: 14,04 %.

Während der letzten Jahre sind auch Fälle vorgekommen, in welchen die gleichen Thomasmehlproben in Bonn, Darmstadt und Kempen untersucht wurden. Ich habe die Ergebnisse dieser Untersuchungen — es waren im ganzen 22 Proben — hier zusammengestellt.

Tabelle 2.

Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure in Thomasmehlen, die in gleichen Proben auf den Versuchsstationen Darmstadt, Kempen und Bonn ausgeführt wurden.

Journal-No.	Ergebnis der Versuchsstation		
	Darmstadt %	Kempen %	Bonn %
465	12,61	12,13	12,30
4690	15,49	16,02	16,00
4691	16,93	16,64	16,80
995	12,99	13,24	13,05
915	13,15	12,90	13,45
916	13,06	13,11	12,50
996	12,73	12,60	12,60
1874	13,31	12,85	13,35
2350	13,02	12,99	13,15
2351	13,36	12,98	13,30
2352	13,02	12,93	13,45
2353	11,78	12,49	12,20
2545	12,94	12,88	13,00
2546	12,18	12,24	12,30
3041	12,75	12,65	13,00
4524	12,92	13,08	13,20
4525	12,44	12,86	12,55
410	16,46	15,82	15,95
1605	13,70	13,24	13,60
1606	12,85	13,06	13,25
1840	15,64	15,26	15,90
2567	12,27	12,34	12,45
Mittel aus 22 Proben	**13,44**	**13,38**	**13,52**

Man sieht, daß die Übereinstimmung eine durchaus befriedigende ist. Das Mittel aus den 22 Proben berechnet sich wie folgt:

Bonn	fand:	**13,52**	% zitronensäurelösliche Phosphorsäure.
Kempen	„	**13,38**	
Darmstadt	„	**13,44**	

Auch hier trifft v. Soxhlets Behauptung also nicht zu, daß es unter den herrschenden Verhältnissen unmöglich sei, übereinstimmende Ergebnisse unter Versuchsstationen zu erzielen.

Ich führe weiter noch die folgenden Fälle an:

Journal-No.		%
2012	Darmstadt	16,41
	Hildesheim	16,50
	Marburg	16,26
2233	Darmstadt	17,15
	Hildesheim	17,25
	Marburg	17,09
1247	Darmstadt	11,47
	Danzig	11,86
1248	Darmstadt	15,15
	Danzig	15,10
1245	Darmstadt	13,73
	Bremen	13,72
1902	Darmstadt	15,05
	Hildesheim	15,15
595	Darmstadt	16,19
	Triesdorf	16,47
236	Darmstadt	15,74
	Wiesbaden	16 09
1782	Darmstadt	16,01
	Marburg	15,97
	Hildesheim	16,65
1783	Darmstadt	15,71
	Marburg	15,84
	Hildesheim	16,00
3387	Darmstadt	12,53
	Danzig	12,82
3854	Darmstadt	11,79
	Danzig	11,78
2713	Darmstadt	11,94
	Breslau	11,69
2715	Darmstadt	11,75
	Breslau	11,80
91	Darmstadt	13,38
	Jena	13,32

zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Journal-No.		%
266	Darmstadt	14,04
	Hohenheim	13,90
711	Darmstadt	18,03
	Würzburg	17,92
712	Darmstadt	12,34
	Jersitz	12,36
1261	Darmstadt	13,79
	Hohenheim	13,70
1896	Darmstadt	12,66
	Hohenheim	12,40
2333	Darmstadt	14,22
	Augsburg	14,25
2740	Darmstadt	14,49
	Rostock	14,60
2741	Darmstadt	14,65
	Rostock	14.70
2769	Darmstadt	14,53
	Köslin	14,46
3162	Darmstadt	12,53
	Hildesheim	12,40
	Marburg	12,46
3163	Darmstadt	13,43
	Hildesheim	13,35
	Marburg	13,33
3878	Darmstadt	11,79
	Rostock	11,80
4976	Darmstadt	13,19
	Hohenheim	13,10
5785	Darmstadt	12,79
	Karlsruhe	12,74
5786	Darmstadt	12,80
	Karlsruhe	12,77
302	Darmstadt	12,82
	Karlsruhe	12,92

zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Journal-No.		%
303	Darmstadt	13,03
	Karlsruhe	12,85
440	Darmstadt	13,39
	Hohenheim	13,20
758	Darmstadt	14,70
	Jersitz	14,87
759	Darmstadt	15,35
	Jersitz	15,20
1660	Darmstadt	14,21
	Möckern	14,20
	Hohenheim	14,00
1661	Darmstadt	13,78
	Möckern	13,73
	Hohenheim	13,80
2023	Darmstadt	14,29
	Möckern	14,74
	Hohenheim	14,30
2024	Darmstadt	13,54
	Möckern	13,95
	Hohenheim	13,60
2613	Darmstadt	15,96
	Danzig	15,92
4804	Darmstadt	12,87
	Danzig	13,34
4805	Darmstadt	13,17
	Danzig	13,52
504	Darmstadt	16,04
	Hohenheim	16,00
505	Darmstadt	16,03
	Hohenheim	16,10
1810	Darmstadt	13,95
	Pommritz	13,63
1813	Darmstadt	13,89
	Pommritz	13,86

zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Journal-No.		%
2137	Darmstadt	15,81
	Kempen	15,85
	Hildesheim	16,15
2316	Darmstadt	12,38
	Pommritz	12,77
2317	Darmstadt	12,72
	Pommritz	12,64
3360	Darmstadt	11,79
	Halle	11,85
3515	Darmstadt	12,98
	Hildesheim	12,80
	Kempen	12,90
3743	Darmstadt	12,75
	Hildesheim	12,60
	Kempen	12,81
5067	Darmstadt	17,60
	Breslau	18,02
438	Darmstadt	15,64
	Hohenheim	15,50
844	Darmstadt	13,41
	Danzig	13,28
5449	Darmstadt	12,89
	Pommritz	13,02
5668	Darmstadt	17,12
	Hohenheim	16,90
1950	Darmstadt	18,32
	Marburg	18,30
2706	Darmstadt	17,72
	Jena	17,98
3346	Darmstadt	16,26
	Halle	16,25
5991	Darmstadt	12,02
	Insterburg	11,87
6147	Darmstadt	12,09
	Insterburg	12,17

zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Auch diese Fälle legen ein recht beredtes Zeugnis gegen v. Soxhlets öffentlich ausgesprochene Behauptung ab, daß es unter den herrschenden Verhältnissen unmöglich sei, übereinstimmende Ergebnisse bei der Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure unter Versuchsstationen zu erzielen.

Es würde jetzt noch eine Frage zu prüfen sein, nämlich die, ob die Behauptung v. Soxhlets richtig ist, daß erhebliche Differenzen unter Versuchsstationen entstehen können, wenn «nach verschiedenen zulässigen Ausführungsweisen» der Bestimmungsmethode gearbeitet wird.

Professor v. Soxhlet sagt:

> «Nach den verschiedenen zulässigen Ausführungsweisen werden Differenzen bis zu 1% und darüber erhalten. Solche Verschiedenheiten sind zwischen den Untersuchungsergebnissen der Versuchsstationen München und Darmstadt wiederholt vorgekommen. In Darmstadt, wo überhaupt nur nach der Molybdänmethode gearbeitet wird, wurde regelmäßig ein höherer Phosphorsäuregehalt als in München gefunden. Demgemäß verlangten die Thomasphosphatfabriken bei ihnen nicht genügend erschienenem Analysenausfall Nachuntersuchung in Darmstadt, was auf den lebhaften Widerstand unserer Landwirte stieß. Durch gemeinsame Untersuchung des von mir nach Darmstadt abgeordneten Adjunkten unserer Versuchsstation, Dr. Wein, mit den dortigen Stationschemikern wurde festgestellt, daß die Unterschiede in den Ergebnissen in erlaubten Verschiedenheiten der Ausführung der Molybdänmethode begründet waren. Die Differenzen verschwanden erst, als wir uns dazu bequemten, die Darmstädter, von uns als **unrichtig erkannte** Arbeitsweise zu akzeptieren.»

Die vorstehende Mitteilung Prof. v. Soxhlets klingt so, als habe er infolge des Widerstandes der bayerischen Landwirte gegen unsere Analysen seinen Adjunkten nach Darmstadt gesandt, um die Unbrauchbarkeit unserer Methode uns nachzuweisen. Die Sache liegt aber doch etwas anders. Es handelte sich dabei um den folgenden Fall:

In einer am 14. März 1899 vom Darlehenskassenverein Buch erhaltenen Probe Thomasmehl fanden wir 19,74% zitronensäurelösliche Phosphorsäure. Die Thomasphosphatfabriken Berlin teilten uns darauf mit, daß die Versuchsstation München in einer Probe der gleichen Ware um 1,2% Phosphorsäure weniger gefunden habe, und ersuchten uns um Aufklärung dieser großen Diffe-

renz, nachdem München sich nicht veranlaßt gesehen habe, die Untersuchung zu wiederholen. Die Thomasphosphatfabriken stellten zugleich die Frage, ob es richtig sei, daß Differenzen zwischen Versuchsstationen bis zu 1,6% vorkämen, und daß deshalb — wie Prof. v. Soxhlet sich geäußert habe — «eine Differenz von 1,2% nicht auffallen könne». Auf mein Bemerken, daß München unmöglich in solchem Sinne geantwortet haben könne, hier wohl ein Mißverständnis vorliege, wurde mir aus einem Schreiben von Prof. v. Soxhlet der folgende Wortlaut mitgeteilt:

> «Zur nochmaligen Vornahme der Analyse besteht für uns keine Veranlassung. Da Sie übrigens die Differenz von 1,21% mit Darmstadt unbegreiflich und keine Erklärung für dieselbe finden, möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf die Publikation der Resultate vergleichender Untersuchungen über die neue Zitronensäuremethode von 34 Versuchsstationen hinlenken, die Ihnen nicht unbekannt geblieben sein dürfte. Dort werden Sie Differenzen bis zu 1,6% finden.»

Angesichts dieser Sachlage nahm ich Anlaß, mich direkt mit München in Verbindung zu setzen.

Die Analyse des betreffenden Thomasmehls wurde zunächst in unserm Laboratorium wiederholt, wobei im Mittel von je drei Bestimmungen, die von zwei verschiedenen Chemikern ausgeführt wurden, also im Mittel aus sechs Bestimmungen, ein Gehalt von 19,64% sich ergab. Das frühere Resultat hatte damit vollkommene Bestätigung gefunden. Wir sandten darauf einen Teil unserer Probe nach München, einen zweiten nach Bonn, einen dritten nach Halle mit dem Ersuchen um Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure und erhielten die folgenden Mitteilungen:

Halle hatte gefunden:	**19,51%**	
Bonn „ „	**19,61%**	(Darmstadt 19,64%).
München „ „	**18,58%**	

Bonn, Darmstadt und Halle stimmten also mit großer Genauigkeit überein, während München um rund 1% weniger gefunden hatte. Ich schrieb darauf am 24. Januar 1900 nach München, daß ich eine Aufklärung der großen Differenz für dringend geboten erachte, und schlug vor, die Untersuchung gemeinsam in München oder Darmstadt zu wiederholen. Der eventuelle Besuch eines der Münchener Assistenten werde mir will-

kommen sein, während andrerseits auch unser W. Jüssen bereit sei, nach München zu kommen. Ich erhielt darauf am 29. Januar von Dr. Wein in München Mitteilung, daß Prof. v. Soxhlet ihn beauftragt habe, nach Darmstadt zu reisen. Am 22. Februar traf Dr. Wein bei uns ein und wiederholte in Gemeinschaft mit W. Jüssen die Analyse nach der in meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure» gegebenen Methode, und beide Chemiker erhielten ein Ergebnis, welches mit unserem Befunde (19,64 %) sich genau deckte.

Eine — wenigstens teilweise — Erklärung für die Tatsache, daß Dr. Wein im Münchener Laboratorium um 1% weniger gefunden hatte als im Darmstädter, glaubten wir in Übereinstimmung mit Dr. Wein darin vermuten zu dürfen, daß man in München nicht die von mir angegebene Ausführung der Molybdänmethode, sondern die seinerzeit von K. Müller empfohlene angewandt habe. Die Müllersche Methode besteht bekanntlich darin, daß man den Molybdänniederschlag nicht in reiner Ammoniakflüssigkeit, sondern in ammoniakalischem Ammonzitrat löst und dann — also nach Art der «direkten Methode» — mit Magnesiamixtur fällt.

Unser Urteil war nun das folgende: Die direkte Fällungsmethode wird als sogenannte «Kompensationsmethode» angesehen. Man nimmt an, daß bei dieser Methode unter dem Einfluß des Ammonzitrats ein geringer Teil der vorhandenen Phosphorsäure sich der Ausfällung entzieht, während man nachgewiesen haben will, daß andrerseits der bei dieser Methode entstehende Magnesianiederschlag nicht vollkommen rein ist. Es entsteht also einerseits ein Plus-, andrerseits ein Minusfehler, und beide gleichen sich, wie man erfahrungsgemäß annehmen zu dürfen glaubt, aus. Ist diese Annahme richtig, so muß man folgern, daß die «Kompensationsmethode» nur dann richtige Resultate liefert, wenn der Niederschlag aus einer Lösung entsteht, die neben Phosphorsäure auch noch Kalk, Eisen, Tonerde etc. enthält, also «Unreinigkeiten», von welchen ein Teil in den Magnesianiederschlag übergeht, damit der entstehende Minusfehler durch den ausgleichenden Plusfehler gedeckt werde. Fällt man jedoch den Magnesianiederschlag nach direkter Methode, also unter Zusatz von Ammonzitrat, aus einer Lösung, die frei von Kalk, Eisenoxyd, Tonerde etc. ist, so kann

nur ein Minusfehler, nicht aber der ausgleichende Plusfehler (die notwendige Verunreinigung des Magnesianiederschlags) entstehen, und man erhält dann ein zu niedriges Resultat. Löst man also den Molybdänniederschlag, der frei von glühbeständigen Verunreinigungen ist, in ammoniakalischem Ammonzitrat, so ist der Niederschlag nur mit einem Minusfehler, nicht aber zugleich mit einem Plusfehler behaftet, und es durfte somit vermutet werden, daß auf diesen Umstand die Tatsache, daß in München um 1% zu wenig Phosphorsäure gefunden war — zum Teil wenigstens —, zurückgeführt werden konnte. Dies aber noch näher zu prüfen, hielten wir für notwendig, denn in obiger Annahme konnte doch nur zum Teil eine Erklärung für jene große Differenz gefunden werden. Es ist ja völlig ausgeschlossen, daß die «Kompensation» bei der direkten Fällung einen ganzen Plus- und einen ganzen Minusfehler umfaßt, so daß, wenn der ausgleichende Plusfehler nicht eintritt, ein Minusfehler von einem ganzen Prozent bleibt. Wir haben daher gelegentlich anderer Arbeiten über die Methode der Phosphorsäurebestimmung einige Versuche nach der Müllerschen Fällungsmethode ausgeführt und haben dabei die in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 3.

50 ccm einer Ammoniumphosphatlösung, welche im Liter 3 g Ammon. phosphoric. puriss. enthielt, ergaben:

durch Fällung mit Magnesiamixtur:		durch Fällung mit zitrathaltiger Magnesiamixtur:	
Phosphorsäure mg	Angenommen, die 50 ccm Ammoniumphosphatlösung hätten einen aus 0,5 g Thomasmehl gewonnenen Auszug dargestellt, so wäre der Phosphorsäuregehalt des Thomasmehls wie folgt gefunden: %	Phosphorsäure mg	Angenommen, die 50 ccm Ammoniumphosphatlösung hätten einen aus 0,5 g Thomasmehl gewonnenen Auszug dargestellt, so wäre der Phosphorsäuregehalt des Thomasmehls wie folgt gefunden: %
90,2	18,04	88,8	17,76
90,2	18,04	89,0	17,80
89,2	17,84	89,4	17,88
90,3	18,06	89,4	17,88
89,8	17,96	88,9	17,78
90,1	18,02	89,1	17,82
Mittel: 90,0	17,99	89,1	17,82

Tabelle 4.

No.	Zitronensäurelösliche Phosphorsäure in 13 verschiedenen Thomasmehlen	
	nach der Molybdänmethode bestimmt Phosphorsäure %	nach K. Müllers Methode bestimmt Phosphorsäure %
8056	16,84	16,58
3750	19,61	19,27
3838	6,70	6,35
3962	15,54	15,49
3968	14,43	14,34
3970	15,12	14,75
3971	14,76	14,53
3972	13,75	13,52
3973	12,24	12,18
3974	13,99	13,63
3969	15,23	14,99
3992	15,96	16,24
3994	14,22	13,97
Mittel:	14,49	14,30

Aus diesen Zahlen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß in der Tat ein Teil der Phosphorsäure sich der Fällung entzieht, wenn die Lösung mit Ammonzitrat versetzt ist. Aber es bestätigt sich zugleich meine Behauptung, daß der dadurch entstehende Fehler gering ist, bei Thomasmehluntersuchungen nur wenige zehntel Prozent betragen kann.

Aus 50 ccm einer Ammon-Phosphatlösung wurden, wie die Tabelle 3 zeigt, im Mittel von 6 Parallelbestimmungen

durch Fällung mit reiner Magnesiamischung 90,0 mg Phosphorsäure
durch Fällung mit ammonzitrathaltiger Magnesiamischung 88,9 „ „

bei Gegenwart von Ammonzitrat also um 1,1 mg Phosphorsäure zu wenig gefunden; oder auf Thomasmehl berechnet, wurden

durch Fällung mit reiner Magnesiamischung 17,99 % Phosphorsäure
durch Fällung mit ammonzitrathaltiger Magnesiamischung 17,82 % „

bei Gegenwart von Ammonzitrat also um 0,17 % Phosphorsäure zu wenig gefunden.

Das gleiche Ergebnis liefert die Untersuchung der auf Tabelle 4 zusammengestellten 13 verschiedenen Thomasmehle. Im Mittel der 13 Thomasmehle hatte

die Molybdänmethode **14,49** %,
die Müllersche Methode **14,30** %

zitronensäurelösliche Phosphorsäure ergeben, die Müllersche Methode also um **0,19** % zu wenig.

Die Behauptung v. Soxhlets, daß nach dem K. Müllerschen Verfahren um ein ganzes Prozent Phosphorsäure zu wenig gefunden werden kann, ist also unrichtig. Dem in München gefundenen Minus von einem ganzen Prozent mußten der Hauptsache nach noch andere in München begangene Fehler zu Grunde gelegen haben.

Ich bemerke, daß solche Differenz zwischen München und Darmstadt sich nicht nur in dem besprochenen einen Fall gezeigt hat. Auch bei zwei Thomasmehlen, die wir am 14. März 1899 von einem Landwirt erhielten, differierten wir mit München um **1,22** und **1,26** %. Nach erfolgter Reklamation seitens des Lieferanten wiederholte München die Untersuchung, fand alsdann Ergebnisse, die von den unseren nur noch um 0,14% und 0,17% abwichen, und erklärte die höheren Ergebnisse der Revisionsanalysen damit, daß bei der Revision die «in Darmstadt gebräuchliche Fällungsmethode» angewendet worden sei, die man in München zunächst angenommen habe, **„um eine größere Übereinstimmung der Resultate zu erzielen, ohne damit die Richtigkeit der Darmstädter Analyse zuzugestehen“.**

Dieser Angabe steht die oben zitierte zur Seite, welche lautet:

> «Die Differenzen verschwanden erst, als wir uns dazu bequemten, die Darmstädter von uns **als unrichtig erkannte** Arbeitsweise zu akzeptieren.»

v. Soxhlet sagt also öffentlich aus, daß er vom März 1899 bis 14. September 1900*), also fast zwei Jahre lang, eine «von ihm als unrichtig erkannte», seiner Behauptung nach «um 1%, ja manchmal um 2% und mehr, zu hohe Resultate» ergebende Arbeitsweise befolgt habe, um eine «größere Übereinstimmung» mit der Versuchsstation Darmstadt zu erzielen!

Wie es mit der von v. Soxhlet behaupteten «Unrichtigkeit» der Darmstädter Methode steht, habe ich oben gezeigt und werden wir unten weiter sehen; hier sei nur noch bemerkt, daß Prof. v. Soxh-

*) Erst an diesem Tage brachte er die Angelegenheit im Verband zur Sprache.

let vergessen zu haben scheint, daß er sich nicht nur mit der Versuchsstation Darmstadt in Differenz befunden hat, sondern auch mit den übrigen deutschen Versuchsstationen.

Im Jahre 1899 wurde bekanntlich eine große Enquete vom Verband veranstaltet; 12 verschiedene Thomasmehle wurden an 34 Versuchsstationen gesandt. Die eine dieser Proben wurde von nur 4 Versuchsstationen untersucht, während in den übrigen 11 Proben von 21 Versuchsstationen die zitronensäurelösliche Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt wurde. Hierbei stellte sich heraus, daß die Ergebnisse der Versuchsstation München und der Kontrollstation Eldena regelmäßig erheblich geringer waren als die der übrigen 19 Versuchsstationen, nämlich der Versuchsstationen: Augsburg, Bonn, Braunschweig, Bremen, Breslau, Dahme, Danzig, Darmstadt, Halle, Hohenheim, Jersitz, Kempen, Königsberg, Köslin, Marburg, Möckern, Münster, Pommritz, Rostock. Es lagen im ganzen 19 . 11 = 209 Analysen vor. 206 dieser Analysen zeigten höhere Zahlen als die Münchener Befunde, also nur in drei Fällen hatten andere Versuchsstationen und zwar um nur 0,03, 0,01 und 0,09 % weniger Phosphorsäure als München gefunden. Als einziges Laboratorium stand die Kontrollstation Eldena*) München zur Seite. Im Mittel wurden die auf der Tabelle 5 zusammengestellten Resultate erhalten.

Tabelle 5.

Im Mittel von 19 Versuchsstationen wurde nach der Molybdänmethode gefunden: im Thomasmehl	zitronensäurelösliche Phosphorsäure %	Die Versuchsstation München fand: %	Die Versuchsstation München fand also weniger als die übrigen 19 Versuchsstationen:
I.	15,68	15,01	**— 0,67**
II.	14,40	14,11	**— 0,29**
III.	14,25	13,97	**— 0,28**
IV.	15,26	14,85	**— 0,41**
V.	16,68	15,74	**— 0,94**
VI.	19,41	18,73	**— 0,68**
VII.	16,09	15,51	**— 0,58**
VIII.	17,25	16,62	**— 0,63**
IX.	14,24	13,73	**— 0,51**
X.	15,65	15,14	**— 0,51**
XI.	17,15	16,87	**— 0,28**

*) Vergl. S. 33.

Ich glaube, diese Zahlen sprechen deutlich genug und brauchen nicht näher erläutert zu werden.

Wenn also Prof. v. Soxhlet die Thomasphosphatfabriken auf die vorstehend besprochene Enquete mit den Worten hingewiesen hat: «dort werden Sie Differenzen bis zu 1,6% finden», so wird er dabei übersehen haben, daß neben der Kontrollstation Eldena gerade die Versuchsstation **München** es gewesen ist, deren Ergebnisse so regelmäßig und so erheblich von denen der übrigen Versuchsstationen abwichen.

3. Die Behauptung des Verbandes, daß die Molybdänmethode anerkannt unsicher sei, insbesondere die Darmstädter Methode unrichtige Resultate ergebe.

Prof. v. Soxhlet hat in der 15. Hauptversammlung des «Verbandes Landwirtschaftlicher Versuchsstationen» nach dem in den «Landw. Versuchsstationen», Band 56, veröffentlichten Protokoll das Folgende behauptet:

> «Die Art der von der Versuchsstation Darmstadt bei der Analyse des Thomasmehls angewandten Molybdänmethode gibt **unrichtige**, zu hohe Resultate, ist deshalb, insbesondere bei Schiedsanalysen, zu verwerfen.»

Es ist nun nicht das erste Mal, daß Prof. v. Soxhlet die Behauptung aufgestellt hat, unsere Methode gebe unrichtige Zahlen. Schon vor zehn Jahren hat er dies getan und jetzt wieder, aber es ist ein kleiner Unterschied dabei. Vor zehn Jahren hat er behauptet, daß unsere Methode **zu niedrige** Resultate ergebe, und jetzt behauptet er, daß sie im Mittel «um 1%, ja manchmal um 2% **und mehr zu hohe** Resultate» ergebe. Nach den Gesetzen der Logik muß nun die eine dieser Behauptungen unrichtig sein. Wir wollen untersuchen, welche der beiden unrichtig ist, oder ob sie gar beide falsch sind.

Im Jahre 1892 versandte Prof. v. Soxhlet eine «als Manuskript gedruckte» Abhandlung, welche «Die Ursache der Differenzen bei der Molybdänmethode» betitelt war. Ich würde auf diese Abhandlung und auf die üblen Folgen, welche sie für Prof. v. Soxhlet gehabt hat, hier nicht zurückkommen, wenn nicht Prof. v. Soxhlet sich jetzt öffentlich auf dieselbe berufen und auf Seite 8 des 56. Bandes der «Versuchsstationen» gesagt hätte:

«Über die **geringe Vertrauenswürdigkeit** des nach Wagner erhaltenen, sehr voluminösen, nicht kristallinischen Niederschlags habe ich mich bereits im Jahre 1892 näher ausgesprochen.»

In der genannten Abhandlung wendet v. Soxhlet sich gegen die von mir gegebene Vorschrift, welche darin besteht, die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags durch vorsichtiges Zufügen (Eintröpfeln) der Magnesiamixtur auszufällen. Er behauptet, daß dies Verfahren im Gegensatz zum Verfahren Fresenius', nach welchem die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags erst neutralisiert, darauf mit Magnesiamixtur und schließlich mit Ammoniak versetzt werden soll, falsche Resultate ergebe. Er behauptet, daß meine Fällungsweise mit prinzipiellen Fehlern behaftet und sie die Ursache der großen Differenzen in den Phosphorsäureanalysen der Versuchsstationen sei. Er sagt auf Seite 2 seiner Schrift:

«Es muß deshalb unbedingt die Forderung gestellt werden, daß vor allem die Wagnersche Fällungsweise **verpönt** werde.»

v. Soxhlet führt nun in seiner Abhandlung keine einzige Analyse an, aus welcher man die Richtigkeit seiner Behauptung etwa entnehmen könnte. Er gründet seine Angriffe nur darauf, daß er sagt:

«Nach Fresenius' Fällungsweise entsteht ein kristallinischer Niederschlag von geringem Volumen, nach Wagnerscher Fällungsweise entsteht ein flockiger Niederschlag von viel größerem Volumen; also gibt die Wagnersche Fällung unrichtige Resultate und muß verpönt werden, denn der flockige Niederschlag muß ja eine ganze Reihe von Untugenden an sich haben: größere Löslichkeit in der Waschflüssigkeit, größere Löslichkeitsunterschiede bei verschiedenen Temperaturen der Waschflüssigkeit, er ist schwieriger auszuwaschen, und der daraus folgende Mehrbedarf von Waschflüssigkeit bedingt größere Lösungsverluste, er beansprucht ferner ein größeres Filter, demzufolge wird mehr Waschwasser verbraucht und dementsprechend entstehen wiederum größere Verluste.»

Prof. v. Soxhlet hatte seine Abhandlung damals an alle Versuchsstationen gesandt, und der Düngerausschuß des Verbandes nahm Anlaß, eine Prüfung der v. Soxhletschen Behauptungen vornehmen zu lassen. Es wurde beschlossen, von Halle aus an alle Versuchsstationen eine Phosphatlösung zu senden, mit dem Ersuchen, in je 50 g der Lösung die Phosphorsäure nach der

Molybdänmethode zu bestimmen, und zwar einerseits die Magnesiafällung nach Fresenius, andrerseits nach meinem Verfahren vorzunehmen. Die Phosphatlösung bestand aus einer Mischung von je 1000 g reinster Natriumphosphatlösung und 50 g einer Lösung von Kalk-, Eisen- und Aluminiumsalzen. Diese Mischung war von Maercker und Hugo Schulze gemeinsam im Hallenser Laboratorium hergestellt worden. Sie wurde (selbstverständlich ohne Gehaltsangabe) an die Versuchsstationen versandt, und nachdem die Resultate der Phosphorsäurebestimmungen eingegangen waren, wurde ein Teil der zur Mischung verwandten reinen Natriumphosphatlösung nach Bonn, Braunschweig, Darmstadt, Halle, Hildesheim und Posen gesandt, um auf diesen Versuchsstationen durch Eindampfbestimmung und durch direkte Fällung mit Magnesiamixtur den Phosphorsäuregehalt derselben zu ermitteln. Aus den erhaltenen, sehr genau übereinstimmenden Zahlen*) ergab sich, daß je 50 g der Lösung im Mittel nach der Eindampfmethode soviel Phosphorsäure enthielten, als 0,2152 g $Mg_2P_2O_7$ entsprachen und daß bei der direkten Fällung 0,2152 g $Mg_2P_2O_7$ erhalten wurden. Die Ergebnisse beider Methoden deckten sich also ohne Rest, und unter Berücksichtigung der auf je 1000 g Natriumphosphatlösung zugefügten 50 g Kalk-, Eisen- und Aluminiumlösung berechnete sich, daß in je 50 g der an die Versuchsstationen versandten Mischung **131,1** mg Phosphorsäure enthalten waren.

Nun hatten 28 Versuchsstationen Ergebnisse eingesandt, die einerseits nach Fresenius' Fällungsmethode, andrerseits nach meiner Methode erhalten waren. In den «Landw. Versuchsstationen», Band 43, Seite 345, finden sich diese Ergebnisse veröffentlicht. Aus denselben berechnet sich unter Ausschluß der von der Versuchsstation München eingelieferten Zahlen das Folgende:

Die 27 Versuchsstationen hatten im Mittel gefunden:

In je 50 g Lösung:

130,6 mg Phosphorsäure nach Fresenius' Fällungsmethode,
130,7 mg " " P. Wagners " ,

*) «Landw. Versuchsstationen», Band 43, Seite 344.

während von der Versuchsstation München die folgenden Zahlen angegeben waren:

129,6 mg Phosphorsäure nach Fresenius' Fällungsmethode,
122,6 mg „ „ P. Wagners „ .

Mit dem tatsächlich vorhandenen Phosphorsäuregehalt der Lösung stimmte also das Mittel der von 27 Versuchsstationen gefundenen Ergebnisse genau überein, denn

131,1 mg Phosphorsäure waren vorhanden und
130,6 mg „ bezw.
130,7 mg „ waren gefunden.

Und es hatte sich dabei ergeben, **daß das Mittel der auf den 27 Versuchsstationen gefundenen Ergebnisse nach der Methode Fresenius mit absoluter Genauigkeit sich deckte mit dem Mittel der nach meiner Methode gefundenen Zahlen.**

Nach Fresenius' Fällungsmethode waren **130,6** mg Phosphorsäure,
nach der meinigen waren **130,7** mg „

gefunden. Durch die von 27 Versuchsstationen ausgeführten Analysen also war der schlagende Beweis geliefert, daß v. Soxhlets Behauptung **unrichtig** war. Nur die Versuchsstation **München** hatte **nach meiner von v. Soxhlet als unrichtig bezeichneten Methode ein falsches Resultat gefunden.** Anstatt der vorhandenen 131,1 mg Phosphorsäure hatte München nach meiner Methode nur **122,6** mg Phosphorsäure gefunden. Mit diesem Resultat stand Prof. v. Soxhlet **vollständig vereinzelt** da, denn selbst das geringste nach meiner Methode erhaltene Ergebnis aller 27 Versuchsstationen betrug nicht weniger als **129** mg Phosphorsäure. Hier war also die folgende Tatsache zu verzeichnen: v. Soxhlet hatte durch eine Druckschrift die heftigsten Angriffe auf meine Methode verbreitet, die Unrichtigkeit derselben behauptet, ohne Beweise dafür zu erbringen, und die dringende Forderung gestellt, daß die Methode **„verpönt"** werde. Durch die vom Verband veranlaßte, auf 27 Versuchsstationen ausgeführte Prüfung war darauf **der Beweis der Unrichtigkeit** der v. Soxhletschen Behauptung erbracht worden. **Die Versuchsstation München allein und sie ganz allein hatte nach meiner Methode ein den Angriffen v. Soxhlets entsprechendes total falsches Resultat gefunden.**

Gehen wir nun weiter.

Nachdem Prof. v. Soxhlet vor zehn Jahren den, wie wir gesehen haben, arg verunglückten Nachweis zu erbringen versucht hat, daß nach meiner Fällungsmethode **zu wenig** Phosphorsäure (auf ein 18%iges Thomasmehl bezogen würde der angegebene Münchener Befund ein Minus von rund 1% ausmachen) gefunden werde, hat er auf der 15. Hauptversammlung des Verbandes der Versuchsstationen jetzt die Behauptung aufgestellt, daß nach meiner Methode **zu viel** Phosphorsäure, und zwar ein im Mittel «um 1%, manchmal auch um 2% und mehr zu hohes Resultat» gefunden werde, und wie er vor zehn Jahren dringend gefordert hat, daß meine Methode «verpönt» werde, weil sie zu wenig Phosphorsäure ergebe, so hat er jetzt gefordert, daß meine Methode verworfen werde, weil sie zu hohe Resultate liefere.

Ich würde eines weiteren Eingehens hierauf wohl überhoben sein, wenn nicht die Tatsache vorläge, daß der Verband der Versuchsstationen der v. Soxhletschen Forderung Folge gegeben hätte und eine fast allgemeine Auflehnung gegen die «Darmstädter Methode» im Verbande der Versuchsstationen zum Ausdruck gekommen wäre. Man hat die Versuchsstation Darmstadt öffentlich beschuldigt, daß sie in Thomasmehlen stets mehr zitronensäurelösliche Phosphorsäure nachweise als die übrigen Versuchsstationen und daß die Thomasphosphatfabriken daher mit Vorliebe die Versuchsstation Darmstadt zur Ausführung von Schiedsanalysen bestimmten.*)

*) Im Protokoll der 16. Hauptversammlung des Verbandes («Landw. Versuchsstationen», Band 56, Seite 158) findet sich ein an den Vorsitzenden des Verbandes gerichteter Brief von Geh. Regierungsrat Prof. Dr. König-Münster, in welchem sich der Satz findet: «Auch will ich nicht verhehlen hinzuzufügen, daß der Vertreter der Thomasphosphatfabriken gar kein Hehl daraus machte, daß sie deshalb in Darmstadt nachuntersuchen ließen, weil dort durchschnittlich die höchsten Ergebnisse erzielt würden». Ich habe nun die Thomasphosphatfabriken Berlin ersucht, mir mitzuteilen, ob dieser Satz den Tatsachen entspreche, worauf mir ein Schreiben des in dem Brief Königs erwähnten Vertreters der Thomasphosphatfabriken gesandt wurde. In diesem Schreiben wird dargelegt, daß bei der stattgehabten Besprechung in Münster der «Gegensatz zwischen den Versuchsstationen Münster und Darmstadt» in recht scharfer Weise seitens des Herrn Professor König hervorgetreten sei, es ihn daher nicht wundere, wenn der

Nun aber frage ich: wo ist der Beweis, daß die von mir gegebene Vorschrift zur Ausführung der Molybdänmethode ein höheres Ergebnis liefert als die Methode Fresenius oder die direkte Fällungsmethode? Der Beweis, daß meine Methode kein höheres Ergebnis liefert als die von Fresenius vorgeschriebene, sondern das gleiche Resultat, ist — wie ich vorstehend nachgewiesen habe — bereits vor zehn Jahren durch 27 deutsche Versuchsstationen erbracht worden, und bei neuen, von uns ausgeführten Versuchen mit 24 verschiedenen Thomasmehlen, deren Ergebnisse in Tabelle 6 zusammengestellt sind, ist im Mittel aller Analysen nach meiner Methode ein Gehalt von 15,47%, nach Fresenius' Methode ein Gehalt von 15,43% zitronensäurelöslicher Phosphorsäure erhalten worden. Weiter habe ich oben durch Vorführung von 116 Fällen nachgewiesen, daß unsere Analysen mit Bonn vorzüglich gestimmt haben, im Mittel sich mit absoluter Genauigkeit deckten, und ich habe eine größere Reihe weiterer Analysen vorgeführt, in welchen auch mit anderen Versuchsstationen eine sehr gute, in vielen Fällen fast absolute Übereinstimmung vorliegt. Diese Übereinstimmung aber ist nicht etwa dadurch entstanden, daß alle genannten Laboratorien nach meiner Methode gearbeitet haben. Die meisten Analysen der mit den unseren in Vergleich gestellten Laboratorien sind nach der

---

oben angezogene Passus den Inhalt der stattgehabten Unterhaltung nur einseitig wiedergebe. Herr Professor König habe ihm direkt den Vorwurf gemacht, daß die Thomasphosphatfabriken vorzugsweise deshalb in Darmstadt Schiedsanalysen ausführen ließen, weil in der Mehrzahl der Fälle die Darmstädter Ergebnisse höher als die in Münster erhaltenen ausgefallen seien. Er habe darauf erwidert, daß, wenn dies wirklich der Fall wäre, so würde man den Thomasphosphatfabriken von rein kaufmännischem Standpunkte aus wohl kaum einen Vorwurf daraus machen können, um so weniger, als ja nicht die Thomasphosphatfabriken, sondern die Chemiker für die etwa vorkommenden Differenzen verantwortlich zu machen seien. Nun sei aber der von Professor König den Thomasphosphatfabriken gemachte Vorwurf nicht zutreffend und könne schon mit dem Hinweis zurückgewiesen werden, daß ja der Analysenausfall der bei einem bestimmten Fall beteiligten zwei Versuchsstationen jeder derselben bekannt werde, bezw. auf Antrag bekannt gemacht werde, und es dann Aufgabe der Stationen sei, eine etwaige Differenz aufzuklären. Jeder Käufer, dem die Analyse der einen Versuchsstation nicht konveniere, habe ja auch ohne weiteres das Recht, die Ergebnisse derselben anzugreifen bezw. richtig stellen zu lassen.

direkten Methode ausgeführt worden. Mit seiner Behauptung, daß unsere Methode «um 1—2% und mehr zu hohe Ergebnisse»

Tabelle 6.

Zitronensäurelösliche Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

Nummer des Thomasmehls	Der Molybdänniederschlag wurde nach der Darmstädter Methode behandelt und ergab % P_2O_5	nach der Freseniusmethode *) behandelt und ergab % P_2O_5
1	13,16	13,06
2	18,06	18,06
3	15,41	15,31
4	15,64	15,76
5	16,52	16,41
6	16,77	16,90
7	18,26	18,10
8	16,15	15,96
9	15,90	15,96
10	12,84	12,80
11	12,85	12,83
12	18,55	18,46
13	14,34	14,25
14	14,75	14,79
15	13,18	12,93
16	14,66	14,57
17	12,88	12,90
18	15,85	16,01
19	18,69	18,82
20	13,49	13,57
21	14,57	14,57
22	13,85	13,76
23	18,38	18,20
24	16,44	16,37
Mittel:	**15,47**	**15,43**

liefere, steht Prof. v. Soxhlet jetzt wieder ebenso isoliert da, wie vor zehn Jahren mit der Behauptung, daß unsere Methode

*) Die genaue Vorschrift zur Ausführung der Methode Fresenius ist laut gefälliger privater Mitteilung des Herrn Prof. Heinrich Fresenius die folgende:

«Nachdem der Molybdänniederschlag genügend ausgewaschen ist, stellt man das Becherglas, welches die Hauptmenge des Niederschlags enthält, unter den Trichter und löst den Molybdänniederschlag in der Weise, daß man schwach erwärmte 10prozentige Ammoniakflüssigkeit durch das Filter in das untergestellte Becherglas tropfen läßt, bis sich der Niederschlag eben gelöst hat. Das Filter wird dann mit einer Mischung von 1 Volumen 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit

zu niedrige Resultate liefere. Der Beweis, daß die Ergebnisse unserer Molybdänmethode sich genau decken mit den nach dem Verfahren Fresenius' und der direkten Fällungsmethode erhaltenen, ist auf das bestimmteste erbracht worden.

Es scheint aber Tatsache zu sein, daß es manchen Laboratorien recht schwer wird, fehlerfreie Phosphorsäureanalysen auszuführen. Zur Illustration möge hier das folgende Beispiel dienen. Eine Versuchsstation — ich will sie mit X. bezeichnen — hatte im Vergleich zu Darmstadt das Folgende gefunden:

Journal-No.	Versuchsstation X %	Versuchsstation Darmstadt %	Darmstadt mehr als Versuchsstation X %
2524	11,59	12,37	**0,78**
2531	11,85	13,22	**1,37**
2533	13,49	14,43	**0,94**
2536	12,36	13,71	**1,35**
2537	12,25	13,77	**1,52**

Darmstadt hatte also um 0,78—1,52% Phosphorsäure mehr als die Versuchsstation X gefunden. Als nun die Versuchs-

---

und 3 Volumen Wasser ausgewaschen. Sollte sich die Ammoniaklösung in dem Becherglas als trüb erweisen, so filtriert man sie durch dasselbe Filter in ein kleineres, etwa 200 ccm haltendes Becherglas und wäscht Becherglas und Filter mit einer Mischung von 1 Volumen 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit und 3 Volumen Wasser aus. Das die amoniakalische Lösung enthaltende Becherglas wird nun in ein Gefäß mit kaltem Wasser gestellt, und man fügt alsdann zu der Lösung soviel Salzsäure, daß der größte Teil des Ammoniaks neutralisiert wird. (Der entstandene Niederschlag muß sich beim Umrühren noch einigermaßen leicht lösen.) Nunmehr werden 7,5 ccm 10prozentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, welche man, falls die Lösung in ein kleineres Becherglas filtriert worden war, zweckmäßig nochmals zum Auswaschen des größeren Becherglases und des Filters benutzt. In die völlig kühle Lösung läßt man dann 25 ccm Chlormagnesiummixtur unter Umrühren tropfenweise einfließen und fügt schließlich noch soviel 10prozentige Ammoniakflüssigkeit zu, daß im ganzen ein Viertel der Flüssigkeit aus Ammoniaklösung besteht. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, wird er mit der Flüssigkeit, aus welcher er sich ausgeschieden, auf das Filter gebracht und dann mit einer Mischung von 1 Volumen 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit und 3 Volumen Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Dann wird geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.»

station X aufgefordert wurde, ihre Analysen zu wiederholen, ergaben sich die folgenden Zahlen:

Journal-No.	Versuchsstation X %	Versuchsstation Darmstadt %	Darmstadt mehr als Versuchsstation X %
2524	11,95	12,37	0,42
2531	12,80	13,22	0,42
2533	13,95	14,43	0,48
2536	13,56	13,71	0,15
2537	13,39	13,77	0,38

Die Differenzen betrugen jetzt nur noch 0,15—0,48%, und aus unsern Akten ergibt sich, daß die Analysen der Versuchsstation X von Jahr zu Jahr eine bessere Übereinstimmung mit den unseren zeigten, und zwar nicht — wie ich hier ausdrücklich hervorheben will — etwa dadurch, daß die Versuchsstation X mehr und mehr zur Darmstädter Methode übergegangen war.

Ich führe das Folgende an:

Während des Jahres 1899 wurden vollkommen identische Teilproben von 38 verschiedenen Thomasmehlen einerseits auf der Versuchsstation X, andrerseits in Darmstadt untersucht. Im Mittel dieser 38 Proben wurde gefunden:

in Darmstadt: 13,44 %
auf der Versuchsstation X: 13,10 %

also **mehr** in Darmstadt: **0,34** %.

Während des Jahres 1900 wurden vollkommen identische Teilproben von 28 verschiedenen Thomasmehlen einerseits auf der Versuchsstation X, andrerseits in Darmstadt untersucht. Im Mittel dieser 28 Proben wurde gefunden:

auf der Versuchsstation X: 13,38 %
in Darmstadt: 13,28 %

also **weniger** in Darmstadt: **0,10** %.

Während also im Jahre 1899 die Versuchsstation X im Mittel von 38 Proben um 0,34% **unter** Darmstadt geblieben war, hatte sie im Jahre 1900 uns im Mittel von 28 Proben schon um 0,10% überholt!

Ich nenne diese Versuchsstation nicht. Ich nenne hier nur die Versuchsstationen, welche im Gefolge des Prof. v. Soxhlet in den Verbandsversammlungen oder bei den Thomasphosphatfabriken die Versuchsstation Darmstadt beschuldigt haben, daß

sie nach unrichtiger Methode arbeite. Dies sind die folgenden Fälle:

1) Im Oktober 1901 erhielten wir aus Pommern eine Probe Thomasmehl, in welcher wir **14,49** % und die Versuchsstation Bonn in einem identischen Teil derselben **14,53** % zitronensäurelösliche Phosphorsäure fanden. Nun hatte die Kontrollstation **Eldena** in der gleichen Probe nur **12,51** %, also um **1,98** % weniger als Darmstadt, gefunden. Als ihr darauf von den Thomasphosphatfabriken das Darmstädter Resultat mitgeteilt und sie ersucht wurde, die Analyse zu wiederholen, berichtete die Kontrollstation Eldena,

> «daß sie bei der Nachuntersuchung 12,91 %, also um 0,40 % mehr als bei der ersten Analyse, gefunden habe. Bezüglich des Darmstädter, immer noch um 1,58 % höheren Resultates verwies sie darauf, daß die Versuchsstation Darmstadt „ja stets einen höheren Gehalt an Phosphorsäure finde", woraus auch erklärlich sei, daß die Fabriken stets diese Station für Nachuntersuchungen bei Mindergehalt wählten. Wenn man den vorliegenden Fall nicht durch die zweite Analyse der Eldenaer Untersuchung für erledigt erachte, so möge man bei der Versuchsstation Köslin eine Schiedsanalyse veranlassen.»

Dem Wunsche der Kontrollstation Eldena wurde darauf seitens der Lieferanten Folge gegeben und Köslin zur Schiedsanalyse herangezogen. Die Versuchsstation Köslin fand **14,62** % zitronensäurelösliche Phosphorsäure, so daß nun also die Befunde die folgenden waren:

Darmstadt	14,49 %		zitronensäurelösliche Phosphorsäure.
Bonn . .	14,53 %		
Köslin . .	14,62 %		
Eldena .	**12,51** %	(1. Befund)	
„	**12,91** %	(2. Befund)	

Als der Kontrollstation Eldena darauf der Kösliner Befund mitgeteilt und sie wegen der Beschuldigungen der Versuchsstation Darmstadt zur Rede gestellt wurde, verwies der Vorstand dieser Kontrollstation auf die in den «Versuchsstationen» veröffentlichte Behauptung des Prof. v. Soxhlet und schrieb, daß **„seine Zeit ihm zu kostbar sei, des weiteren darauf zu reagieren".**

2) Im 56. Band der «Landw. Versuchsstationen», Seite 160, heißt es:

«Kulisch hat einen Fall gehabt, wo in Darmstadt rund 1% zitronensäurelösliche Phosphorsäure mehr gefunden wurde; daß aber das in Darmstadt erzielte Analysenresultat zu hoch gewesen ist, geht daraus hervor, daß die Richtigkeit des Befundes der Versuchsstation Kolmar in München und Speyer bestätigt worden ist.»

Ich bemerke hierzu, daß diese Angabe des Prof. Kulisch den folgenden Fall betrifft:

Am 8. Juni 1901 teilte Prof. Kulisch mir mit, daß wir in einer Probe Thomasmehl um ein volles Prozent mehr Phosphorsäure als Kolmar gefunden hätten. Ich schrieb darauf, daß unsere Analysen hier nochmals nach der Molybdänmethode und daneben auch von drei verschiedenen Chemikern nach der direkten Fällungsmethode untersucht worden seien; teilte ihm die Ergebnisse mit, machte auf verschiedene Momente aufmerksam, welche zu beachten seien und leicht zu Fehlern führen könnten, und schloß mein Schreiben mit den Worten:

«Vielleicht gelingt es Ihnen, die Ursache der Differenz zu finden. Sollte dies nicht so sein, so bin ich selbstverständlich gern bereit, nach jeder von Ihnen angedeuteten Richtung hin weitere Prüfungen vorzunehmen.»

Ich erhielt hierauf keine Antwort und hörte auch weiter nichts von dem Fall, bis ich in dem zwölf Monate später erschienenen Heft der «Versuchsstationen» las, daß Prof. Kulisch drei Wochen nach Erhalt meines Briefes die Versuchsstation Darmstadt auf der 17. Hauptversammlung des Verbandes*) der Ausführung einer «unrichtigen» Analyse beschuldigt habe.

3) An gleicher Stelle heißt es weiter:

«Dietrich führt ebenfalls ein Vorkommnis an, wonach in Darmstadt 1,11% mehr gefunden wurde als in Marburg. Auch in diesem Fall wurde das Resultat der Versuchsstation Marburg von anderer Seite, nämlich von den Versuchsstationen Hildesheim und Möckern, bestätigt, ein Beweis, daß das höhere Resultat der Versuchsstation Darmstadt nicht richtig gewesen sein kann.»

Da ich über eine mit der Versuchsstation Marburg ausgetauschte Probe, bei deren Untersuchung die von Prof. Dietrich angegebene Differenz vorgekommen sein sollte, in meinen Akten

*) Die Versuchsstation Kolmar gehörte damals noch dem «Verbande» an. Dieselbe ist, wie eingangs bemerkt, später der «Vereinigung Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen» beigetreten.

nichts fand, ersuchte ich die Versuchsstation Marburg um nähere Angabe und habe aus den von dort eingesandten Schriftstücken ersehen, daß es sich um den folgenden Fall gehandelt hat.

Wir erhielten am 21. Mai 1900 von der Landw. Zentral-Darlehnskasse in Kassel eine Probe Thomasmehl zur Untersuchung, fanden 14,46% zitronensäurelösliche Phosphorsäure und teilten dies Ergebnis der bezeichneten Stelle mit. Weiter haben wir über diesen Fall von keiner Seite etwas erfahren. Erst aus der im September 1902 von der Versuchsstation Marburg mir zugesandten Korrespondenz habe ich ersehen, daß seinerzeit eine andere der Ware entnommene Probe auch nach Marburg gesandt worden ist, dort einen Gehalt von 13,35% zitronensäurelöslicher Phosphorsäure aufgewiesen hat, und ferner, daß die Versuchsstation Marburg von dieser von ihr untersuchten Probe je einen Teil nach Hildesheim und Möckern gesandt hat, wo 13,15% und 13,16% zitronensäurelösliche Phosphorsäure gefunden wurden.

Die Tatsache also, daß die eine Probe des Waggons in Darmstadt 14,46%, eine andere Probe des Waggons in Marburg, Hildesheim und Möckern um 1% weniger ergeben hat, ist Professor Dietrich ein so schlagender «Beweis» für die «Unrichtigkeit» der in Darmstadt ausgeführten Untersuchung, daß er den Fall, ohne uns von demselben überhaupt in Kenntnis gesetzt zu haben, öffentlich bekannt gibt und uns beschuldigt, eine **„unrichtige“** Analyse ausgeführt zu haben! Da ich erst aus dem am 14. Dezember 1901, also fast zwei Jahre nach der hier ausgeführten Analyse, erschienenen Heft der «Landw. Versuchsstationen» Kenntnis von der Aussage Dietrichs erhielt, unsere Probe also längst beseitigt war, so war ich nicht mehr in der Lage, den Gegenbeweis zu führen.

4) Am 10. August 1902 erhielten wir von der Firma W. Heiler & Cie. in Vienenburg eine Probe Thomasmehl in einer mit dem Siegel der Versuchsstation Möckern verschlossenen Glasflasche mit dem Auftrag, den Gehalt an Gesamtphosphorsäure festzustellen. Wir fanden 15,49% Phosphorsäure und teilten diesen Gehalt der Firma Heiler mit. Diese Firma richtete darauf am 21. August an die Versuchsstation Möckern ein Schreiben, dessen Wortlaut ich in ganzem Umfange hier zum Abdruck bringe, weil Herr Geh. Hofrat Professor

Dr. Kellner in einem Rundschreiben vom 3. Oktober 1902 den Mitgliedern des Verbandes deutscher Versuchsstationen mitgeteilt hat, daß er der **„sehr unhöflich gehaltenen Forderung“** der Firma Heiler wegen es abgelehnt habe, sich mit der Versuchsstation Darmstadt behufs Aufklärung der Analysendifferenz in Verbindung zu setzen. Das nach Ansicht des Herrn Prof. Kellner «sehr unhöflich gehaltene» Schreiben der Firma Heiler lautet wie folgt:

«Kürzlich untersuchten Sie für Rechnung der Firma H. Kämpf in Leipzig eine Sendung Thomasmehl von uns, worüber die genannte Firma das Attest einsandte. Nach Ihrer Analyse kam das Thomasmehl mit 14,9% aus, während wir 15,75% berechnet hatten.

Die Differenz war uns zu groß, und wir veranlaßten Sie durch H. Kämpf, uns die Restprobe einzusenden. Wir haben dieselbe an die Versuchsstation Darmstadt abgegeben, die aus derselben Probe 15,49% konstatierte.

Wir haben mit Absicht eine Versuchsstation gewählt, die weitab von allen unseren sonstigen Verbindungen liegt, um dadurch eine größtmöglichste Objektivität feststellen zu können. Aus diesen Zahlen ersehen Sie, wie Ihr Resultat sowohl von dem unsrigen, als von demjenigen der Versuchsstation Darmstadt abweicht und können wir nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu erwähnen, daß dies nicht der erste Fall ist, sondern daß uns das im letzten Jahre recht häufig passiert ist.

Wir haben Auseinandersetzungen darüber vermieden, weil diese doch fast regelmäßig resultatlos verlaufen, können diesmal jedoch nicht umhin, Ihnen zu sagen, daß uns diese Unterschiede doch sehr auffällig sind; wir können dieselben nur darauf zurückführen, daß die Lösungen, mit denen die Analysen hergestellt werden, wesentlich voneinander abweichen, und bitten Sie deshalb, mit der Versuchsstation Darmstadt, am besten mit sämtlichen Versuchsstationen, die für Mittel- und Norddeutschland in Frage kommen, in Verbindung zu treten, damit in den Untersuchungen eine größere Übereinstimmung erzielt wird. Es ist sowohl für den Fabrikanten wie für den Händler eine schlimme Sache, wenn derartige große Abweichungen stattfinden.

Die Kundschaft, die von manchen Seiten fortwährend und systematisch mißtrauisch gemacht wird, findet darin eine sogenannte Begründung ihres Mißtrauens, während tatsächlich der Lieferant an den Unterschieden unschuldig ist. Namentlich der Fabrikant, der ja für alles haftbar ist, und der schließlich auch von allen Seiten in Anspruch genommen wird, verliert schließlich die Lust an der Fabrikation und an den Geschäften, und um so mehr verliert er die Lust und Liebe daran, je ehrenhafter er ist und je mehr er der Welt gegenüber auf geschäftliche Ehre und

Ansehen hält. Damit ist nicht ausgeschlossen, daß auch dem besten Fabrikanten mal ein Fehler unterläuft und er auch mal Ware produziert, die seinen eigenen Wünschen und auch denen der Kundschaft nicht entspricht und die schließlich auch abgesetzt werden muß, selbstverständlich dann zu entsprechend billigeren Preisen.

Der deutschen Landwirtschaft im allgemeinen und den Versuchsstationen im besonderen kann aber unseres Erachtens nur damit gedient sein, gerade in Fabrikantenkreisen Leute zu wissen, auf deren Reellität sie sich absolut verlassen können, und dürfte es darum auch Pflicht dieser Kreise sein, nicht gegen reelle Fabrikanten und Händler zu arbeiten, sondern Hand in Hand mit ihnen zu gehen.

Verzeihen Sie, wenn wir Sie mit dieser längeren Auseinandersetzung belästigten, wir können aber nicht umhin, mit Rücksicht auf die angedeuteten Zahlen und mit Rücksicht darauf, daß dies nicht der erste Fall mit Ihrer Versuchsstation ist, Sie freundlichst zu bitten, der Sache auf den Grund zu gehen, woher diese Differenzen kommen, die uns schließlich das Geschäft nach dem Königreich Sachsen verleiden müssen.

Wir sind gerne zu jeder Auskunft, die Sie etwa verlangen möchten, bereit und weiterhin ernstlich bemüht, Sie in dem Streben, diese großen Unterschiede aufzuklären, zu unterstützen. Abschrift Ihrer Analyse und die Urschrift der von Darmstadt fügen wir mit dem höflichen Ersuchen um Rückgabe hier bei.»

Die Versuchsstation Möckern schrieb darauf am 26. August der Firma Heiler das Folgende:

«Auf Ihr Schreiben vom 21. ds. Mts. teilen wir Ihnen mit, daß wir die Analyse „No. 1198 Thomasmehl" nochmals wiederholt haben und daß dei dieser Untersuchung 15,26 % Gesamtphosphorsäure gefunden wurden, also nur wenig mehr, als bei der ersten Untersuchung, denn diese Differenz liegt innerhalb der erlaubten Fehlergrenze. Zu dem Resultate der Versuchsstation Darmstadt bemerken wir, daß diese Versuchsstation dem Verband landw. Versuchsstationen im Deutschen Reich z. Zt. nicht angehört und wir daher nicht wissen, nach welchen Methoden dort gearbeitet wird; wir arbeiten genau nach den Vorschriften des angeführten Verbandes, und vielfach ausgeführte Kontrollanalysen stimmen mit denen anderer Versuchsstationen des Verbandes ausgezeichnet überein. Mit der Versuchsstation Darmstadt haben wir wie andere Versuchsstationen in den letzten Jahren öfters Differenzen gehabt, und es ist bekannt, daß dort öfter zu hohe Resultate gefunden worden sind.

Wir lassen im allgemeinen Interesse bei vorkommenden Differenzen nichts unversucht, um dieselben aufzuklären und tauschen unsere Restproben stets mit denen anderer Versuchsstationen **des Verbandes** aus.»

Auf Veranlassung der Firma Heiler sandten wir darauf sorgfältigst hergestellte Teilproben des von Möckern erhaltenen Thomasmehls an die Versuchsstationen Braunschweig und Bonn zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure. Diese Versuchsstationen fanden das Folgende:

Versuchsstation Braunschweig **15,56** %
„ Bonn . . . . **15,69** %,

während in Möckern **14,90**% bezw. bei der Nachuntersuchung **15,26**% gefunden waren.

Nachdem darauf die Firma Heiler nochmals bei der Versuchsstation Möckern eine Prüfung der Angelegenheit beantragt hatte, von dieser aber abschläglich beschieden worden war, entspann sich zwischen der Versuchsstation **Darmstadt** und der Versuchsstation **Möckern** die folgende Korrespondenz.

1) Die Versuchsstation Darmstadt an die Versuchsstation Möckern.

«In einer Thomasmehlprobe, die wir am 10. August von der Firma W. Heiler & Cie. in Vienenburg erhielten und die mit Ihrem Siegel verschlossen war, haben wir die Gesamtphosphorsäure bestimmt und sorgfältigst hergestellte Teile dieser Probe an die Versuchsstationen Braunschweig und Bonn gesandt. Die Befunde waren die folgenden:

Versuchsstation Braunschweig 15,56 %
„ Darmstadt . 15,49 %
„ Bonn . . . 15,69 %

Mittel: 15,58 %

Nach Mitteilung der Firma Heiler haben Sie in dieser Probe 14,9% Phosphorsäure, also um 0,68% weniger als das Mittel der drei anderen Versuchsstationen, gefunden. Auf Reklamation der genannten Firma haben Sie die Untersuchung wiederholt, dabei 15,26% gefunden und haben bezüglich des von uns gefundenen Resultats bemerkt, **„es sei bekannt, daß in Darmstadt oft zu hohe Resultate gefunden worden seien“.** Auf die Aufforderung der Firma Heiler, mit uns und anderen Versuchsstationen wegen dieser und schon früher vorgekommener Differenzen sich in Verbindung zu setzen, haben Sie bemerkt, daß die Versuchsstation Darmstadt nicht mehr dem Verband angehöre, Sie nicht mehr mit der Versuchsstation Darmstadt bezüglich Vereinbarung von Methoden etc. in Verbindung ständen und nicht wüßten, nach welcher Methode bei uns gearbeitet werde.

Auch bezüglich des Ihnen mitgeteilten Ergebnisses der Versuchsstation Braunschweig haben Sie erklärt, daß die Versuchsstation Braunschweig ebenfalls dem Verband nicht mehr angehöre und deren Befund

daher für Sie nicht maßgebend sei. Vorkommende Differenzen durch Austausch von Restproben etc. aufzuklären, bleibe bei Ihnen in allen Fällen nichts unversucht, sobald es sich um Versuchsstationen **des Verbandes** handle.

Wir haben von diesen Ihren Bemerkungen Notiz genommen und werden sie am geeigneten Ort zur Sprache bringen. Heute erlauben wir uns nur die Anfrage, ob Sie angesichts der oben angeführten Ergebnisse unseren Befund von 15,49% noch als „zu hoch" erklären oder ob Sie Ihren ersten Befund von 14,90% als unrichtig bezeichnen.»

2) Die Versuchsstation Möckern an die Versuchsstation Darmstadt.

«Auf Ihr gefl. Schreiben vom 1. ds. Mts. beehren wir uns Ihnen mitzuteilen, daß sowohl die Firma W. Heiler & Cie. in Vienenburg, wie die hiesige Anstalt durch Verträge mit dem Landeskulturrat für das Königreich Sachsen gebunden sind, zu Schiedsanalysen nur Versuchsstationen des Verbandes heranzuziehen. Das schließt aber nicht aus, daß wir uns bei Differenzfällen auch mit anderen Instituten behufs Aufklärung abweichender Befunde in Verbindung setzen, sofern wir selbst hierzu Grund haben oder aber wir in höflicher und sachlicher Weise darum ersucht werden. Gegen letztere Bedingung, die gewiß auch Sie billigen werden, ist von der genannten Firma gröblichst verstoßen worden, weshalb wir ihrem Ansuchen, „mit der Versuchsstation Darmstadt, am besten mit sämtlichen Versuchsstationen Mittel- und Norddeutschlands in Verbindung zu treten", nicht Folge gegeben haben. Ihre Angabe im vorletzten Passus Ihres Briefes, es bleibe bei uns nichts unversucht, sobald es sich um Versuchsstationen des **Verbandes** handle, steht in dieser Allgemeinheit nicht in den seitens meines Stellvertreters, Herrn Prof. Böttcher, an die genannte Firma gerichteten Briefen.*) Auch würde ich persönlich einen Befund der Versuchsstation

---

*) Dies ist unrichtig, denn die betreffenden Sätze in den von Professor Böttcher unterzeichneten Briefen lauten wie folgt:

1) In dem Schreiben vom 26. August:

«Wir lassen im allgemeinen Interesse bei vorkommenden Differenzen nichts **unversucht**, um dieselben aufzuklären, und tauschen unsere Restproben stets **mit** denen anderer Versuchsstationen **des Verbandes** aus.»

2) In dem Schreiben vom 19. September:

«Auch heute kann ich nur nochmals mitteilen, daß wir in allen Differenzfällen sofort nichts unversucht lassen, was zur Aufklärung dienen kann und Restproben mit **allen** Versuchsstationen, **die dem Verbande landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche angehören**, zu diesem Zwecke austauschen. **Mit** den anderen Versuchsstationen, welche aus obigem Verbande ausgetreten **sind**, stehen wir betreffs Vereinbarung von Methoden etc. in keiner Verbindung mehr.»

Braunschweig nicht als „nicht maßgebend" bezeichnen, vielmehr halte ich einen solchen Ausdruck für nicht statthaft, was meinem Stellvertreter zur Nachachtung vorgehalten worden ist. Schiedsanalysen innerhalb unserer Kontrolle durch Nicht-Verbandsanstalten sind eben unseren Verträgen entsprechend **nicht zulässig.**

Unsere Bemerkung, daß in Darmstadt oft zu hohe Resultate gefunden werden, bezieht sich hauptsächlich auf die Feststellungen im Protokoll über die 16. Hauptversammlung des Verbandes in Berlin („Landw. Versuchsstationen", 56. Band, Seite 158, 2. Brief und S. 160).»

3) Die Versuchsstation Darmstadt an die Versuchsstation Möckern.

«Wir bestätigen den Empfang Ihrer geehrten Zuschrift vom 2. ds. Mts. und beschränken uns, heute auf den letzten Satz derselben Bezug zu nehmen, welcher lautet: „Unsere Bemerkung, daß in Darmstadt oft zu hohe Resultate gefunden werden, bezieht sich hauptsächlich auf die Feststellungen im Protokoll" u. s. w. Wir bemerken hierzu, daß es uns gleichgültig ist, ob Sie Ihre der Firma Heiler ausgesprochene Behauptung **haupt**sächlich oder **neben**sächlich auf das Resultat der Vienenburger Probe bezogen haben wollen. Tatsache ist, daß Sie dieselbe auf unser Ergebnis der Vienenburger Probe überhaupt bezogen haben, und wir müssen daher eine Antwort auf die in unserem Schreiben vom 1. Oktober gestellte Frage beanspruchen. Wir beanspruchen, daß Sie der Firma Heiler oder uns gegenüber anerkennen, daß unser Befund nicht „zu hoch", sondern der richtige ist, und daß Ihr Befund von 14,9% ein zu niedriger war. Sollten die in Ihrem Laboratorium seither ausgeführten Analysen Ihnen noch nicht genug Beweis dafür sein, so fragen wir an, ob Sie bereit sein würden, die Untersuchung in Ihrem Laboratorium in Gegenwart eines unserer Chemiker zu wiederholen.»

4) Die Versuchsstation Möckern an die Versuchsstation Darmstadt.

«Nachdem wir von unserem Restmuster der Heilerschen Thomasphosphatmehlprobe ein größeres Quantum zur Schiedsanalyse abgegeben und selbst dreimal Nachuntersuchungen mit unserem Rest ausgeführt haben, ist zu unserem Bedauern ein für weitere Analysen genügender Vorrat nicht mehr vorhanden.

Abgesehen hiervon — nachdem wir es auf ein sehr unhöflich gehaltenes Schreiben der Firma Heiler abgelehnt haben, uns mit der bei Ihnen **vertragswidrig** veranlaßten Schiedsanalyse weiter zu befassen — erscheint es uns nicht angängig, einer gleichen von dritter Stelle geäußerten Forderung Folge zu geben.

Unsere erste Analyse, welche 14,90% ergeben hatte, ist dazu von Prof. Dr. Böttcher von Anfang bis zu Ende selbst ausgeführt worden, und da dieser Herr seit fast 20 Jahren ununterbrochen in der Düngerkontrolle praktisch tätig ist und bislang immer einwandfreie Resultate

erlangt hat, drei weitere Doppelbestimmungen durch andere Chemiker aber 15,26%, 15,02% und 15,12% ergeben haben, so ist für mich gewiß **kein Grund** vorhanden, unsere Befunde für zu niedrig, die einer anderen Station, welche möglicherweise ein anderes Untersuchungsverfahren einhält **und notorisch schon oft zu hohe Resultate erzielt hat**, für richtig zu erklären.

Ich weise daher Ihren Anspruch als unbegründet zurück und lehne eine weitere Korrespondenz mit Ihnen in dieser Angelegenheit ab.»

Es liegt also hier der Fall vor, daß, obgleich die auf den Versuchsstationen Bonn und Braunschweig ausgeführten Analysen sich mit dem in Darmstadt erhaltenen Befund decken, sogar noch um 0,07 bezw. 0,20% höher sind als der Darmstädter Befund, die Versuchsstation Möckern ihr erheblich geringer ausgefallenes Ergebnis für das richtige hält; der Firma Heiler gegenüber die Versuchsstation Darmstadt beschuldigt, ein **„zu hohes“** Resultat erhalten zu haben und sich weigert, die Untersuchung im dortigen Laboratorium in Gegenwart eines unserer Chemiker wiederholen zu lassen unter dem Hinweis, daß Darmstadt «notorisch schon oft zu hohe Resultate erzielt habe».

Eines weiteren Kommentars bedarf dies Verhalten der Versuchsstation Möckern bezw. des Vorstandes derselben, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. **Kellner,** wohl nicht!

II. Die vom Verband gegebene Vorschrift zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach der direkten Fällungsmethode mit Magnesiamixtur.

Der «Verband Landw. Versuchsstationen im Deutschen Reich» hat in seiner Sitzung im September 1900 beschlossen, daß die Molybdänmethode verworfen und

> «bei Schiedsanalysen, welche die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure betreffen, vorläufig die direkte Fällungsmethode mit Magnesiamixtur nach Böttcher anzuwenden sei».

Motive zu diesem Beschluß sind die oben besprochenen und **als unrichtig** nachgewiesenen Behauptungen gewesen, daß die Molybdänmethode eine «anerkannt unsichere» sei, daß namentlich die

Darmstädter Fällungsmethode «im Mittel um 1%, bisweilen um 2% und mehr zu hohe» Resultate ergebe und daß nach den «unklaren und verschiedengestaltigen» Vorschriften zur Ausführung der Molybdänmethode die Erzielung übereinstimmender Resultate unmöglich sei.

Angesichts dieser Motive hätte man nun wohl erwarten dürfen, daß der Verband an Stelle der von ihm verworfenen Molybdänmethode eine sehr klare und präzise Vorschrift zur Ausführung der bei Schiedsanalysen hinfort anzuwendenden Methode gegeben habe. Allein ich habe mich vergeblich bemüht, in den Protokollen der Hauptversammlungen des Verbandes eine Vorschrift für diejenige Methode zu finden, nach welcher an Stelle der Molybdänmethode die Schiedsanalysen ausgeführt werden sollen. Es ist tatsächlich gar keine Vorschrift gegeben worden; es ist nur von der «Böttcherschen Methode» die Rede. Wo aber diese sich findet und wie die präzise Vorschrift zur Ausführung derselben lautet, ist nirgends gesagt worden.

Auf der 17. Hauptversammlung des Verbandes hat Professor Emmerling-Kiel dies zur Sprache gebracht und über eine Korrespondenz, die er wegen dieses Gegenstandes mit mir gehabt hat, referiert. Da das Referat Emmerlings sehr unklar und auch nicht ganz richtig den Inhalt der Korrespondenz wiedergibt, so teile ich hier das Folgende darüber mit:

Am 5. November schrieb mir Prof. Emmerling, daß einige Thomasmehle zur Schiedsanalyse nach Darmstadt zu senden seien, und er frage an, ob wir die betreffenden Analysen auf Grund des am 14. und 15. September 1900 gefaßten Verbandsbeschlusses ausführen würden, welcher laute:

> «Bei Schiedsanalysen, welche die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure betreffen, ist vorläufig die direkte Magnesiamixturfällung nach Böttcher-Kellner anzuwenden.»

Ich schrieb darauf am 7. November, daß mir unbekannt sei, was unter der «direkten Magnesiamixturfällung nach Böttcher-Kellner» gemeint sei, und ersuchte um gefällige Mitteilung, wo die betreffende Vorschrift sich finde.

Am 13. November erhielt ich darauf die Mitteilung, es handle sich um die direkte Fällung «nach Böttcher». «Böttcher-

Kellner» habe in dem Manuskript des Antrags gestanden; bei dem eiligen Druck der vorläufigen Mitteilungen sei nicht Zeit gewesen, die Genehmigung der Antragsteller zu einer Änderung einzuholen. Kellner habe nichts mit der Sache zu tun. Im Protokoll werde er weggelassen werden. Ich schrieb darauf am 15. November an Emmerling:

«Aus Ihrer geehrten Zuschrift vom 13. ds. Mts. entnehme ich, daß eine Methode „Böttcher-Kellner", welche der Verband in seinen „vorläufigen Mitteilungen" als maßgebend in Schiedsfällen bestimmt hat und deren Ausführung Sie bei mir beantragt haben, auch Ihnen unbekannt ist, dieselbe überhaupt nicht existiert, daß Sie vielmehr „nach eingezogener Erkundigung erfahren haben", daß es sich um die „bekannte direkte Fällung nach Böttcher" handelt. Ich muß Sie aber nochmals ersuchen, mir anzugeben, wo ich die genaue Vorschrift zur Ausführung der „bekannten direkten Fällung nach Böttcher" finde, die in den „vorläufigen Mitteilungen des Verbandes" irrtümlich als Methode „Böttcher-Kellner" bezeichnet worden ist und die bei Schiedsanalysen angewendet werden soll.»

Am 17. November teilte Prof. Emmerling mir darauf mit, daß die «Methode Böttcher» in No. 78 der «Chemikerzeitung» 1897 sich finde und fügte bei, daß in einem Rundschreiben des Vorsitzenden des Düngerausschusses vom 29. September 1897 noch ein von mir angegebenes Verfahren mitgeteilt sei, welches auch in Kiel befolgt werde und im Protokoll der Harzburger Versammlung des Verbandes mitgeteilt worden sei.

In Ansehung dieser unklaren Darlegungen teilte ich Professor Emmerling darauf den folgenden historischen Hergang mit:

«In meiner Vorschrift zur Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen habe ich ursprünglich nur die Molybdänmethode angegeben und das zu befolgende Verfahren genau beschrieben. O. Böttcher hat darauf in der «Chemikerzeitung» vom 6. März 1897 behauptet, daß man auch die direkte Fällung anwenden könne. Er hat keine besondere Methode aufgestellt, vielmehr angegeben, daß seinen Erfahrungen gemäß die direkte Fällung mittelst Zusatz von alkalischer Zitratlösung und Magnesiamixtur, wie sie vom Verband der Versuchsstationen zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten angewendet werde, **ohne jede Modifikation** auch für die Ausfällung der in Zitrat gelösten Phosphorsäure dienen könne. Bedingung sei nur, daß man nach erfolgtem Zusatz von Magnesiamixtur sofort ausschüttle und den Niederschlag nicht noch stundenlang stehen lasse, sondern möglichst bald abfiltriere.

Diese Angabe hat man darauf die „Methode Böttcher" genannt. Und nach dieser „Methode Böttcher" ausgeführte Analysen wurden auf der Harzburger Versammlung vom 18. September 1897 vorgelegt. Auf dieser Harzburger Versammlung aber habe ich dargelegt (s. Protokoll „Landw. Versuchsstationen", Band 50), daß die Angabe Böttchers unrichtig sei. Es sei nicht richtig, daß es einer besonderen Modifikation der für die Bestimmung wasserlöslicher Phosphorsäure in Superphosphaten vorgeschriebenen direkten Fällungsmethode nicht bedürfe. Wolle man direkt ausfällen, so bedürfe es **besonderer, sehr wichtiger** Vorsichtsmaßregeln. Auf Grund einer umfänglichen Abhandlung über unsere diesbezüglichen Versuche, die ich in der am 18. September 1897 in Harzburg der Hauptversammlung voraufgegangenen Sitzung des Düngerausschusses vorgelegt und vier Tage später der Redaktion der „Chemikerzeitung" eingesandt hatte, habe ich dann weiter dargelegt, daß der Zitratauszug der Thomasmehle bei längerem Stehen sich tiefgreifend verändere, indem seine Neigung, nach Zusatz alkalischer Zitratlösung Kieselsäure zur Abscheidung zu bringen, sich von Stunde zu Stunde derart steigere, daß man bei der Ausfällung eines nur wenige Stunden alten Auszugs oft ganz unrichtige (viel zu hohe) Resultate erhalte. Ich habe ferner dargelegt, daß die erwähnte Neigung des Zitratauszugs, auf Zusatz von alkalischer Lösung Kieselsäure abzuscheiden, erheblich vermindert werde durch Abscheidung der Phosphorsäure. Auf Grund dieser sehr wichtigen beiden Momente habe ich alsdann in der Harzburger Versammlung eine ganz bestimmte neue Vorschrift zur direkten Fällung der zitratlöslichen Phosphorsäure gegeben, in welcher gefordert wurde:

1) den Zitratauszug der Thomasmehle nicht zuerst mit ammonhaltiger Zitratlösung und dann mit Magnesiamixtur, sondern mit einem Gemenge von ammonhaltiger Zitratlösung und Magnesiamixtur zu versetzen;

2) die Ausfällung der Zitratlösung sofort oder spätestens nach Ablauf einer Stunde vorzunehmen.

B. Schulze bestätigte darauf: „Auch wir hatten in einigen Fällen große Abweichung bei der direkten Fällung, für die wir keine Erklärung fanden. Die Wagnerschen Mitteilungen lassen nun die Ursachen erkennen. Der Vorschlag von Wagner bedeutet aber eine ganz neue Methode der direkten Ausfällung, und deshalb dürfen nur drei Monate für die Prüfung durch die Verbandsmitglieder nicht genügen."

Auf dieser Harzburger Versammlung war O. Böttcher nicht zugegen, und irgendwelche Mitteilungen von ihm über etwaige neue Erfahrungen bezüglich der am 6. März 1897 von ihm publizierten Angaben waren dem Verbande nicht zugegangen und lagen auch an anderer Stelle nicht vor. Herr Hofrat Dr. Kellner war auf der Versammlung zugegen,

er machte jedoch keine Mitteilungen über etwaige neue in Möckern gemachte Erfahrungen und beteiligte sich mit keinem Wort an der diesbezüglichen Diskussion. Auch in dem betreffenden Protokoll*) findet sich sein Name nicht genannt.

Zehn Tage nach dieser Harzburger Versammlung wurde vom Vorsitzenden des Düngerausschusses ein Rundschreiben an die Verbandsmitglieder versandt, in welchem die von mir auf der Harzburger Versammlung mitgeteilte und eingehend motivierte neue Vorschrift unberücksichtigt gelassen war. Es wurde vielmehr eine neue Vorschrift von Böttcher mitgeteilt; eine Vorschrift, welche an dem gleichen Tage in der „Chemikerzeitung" erschien, über welche aber weder auf der Harzburger Versammlung Mitteilungen vorgelegen hatten, noch sonst irgendwo eine Mitteilung erschienen war.

Über die von mir auf der Harzburger Versammlung vorgetragenen eingehenden Darlegungen enthielt das genannte Rundschreiben nur die kurze (auch nicht ganz korrekte) Nebenbemerkung:

„Bei Gelegenheit der Diskussion dieser Frage auf der Hauptversammlung zu Harzburg wurde von einer Seite bemerkt, daß es für die Richtigkeit der Ergebnisse nützlich sei, den 50 ccm des klaren Filtrats nicht zuerst die 50 ccm Zitratlösung und dann (womöglich nach einiger Zeit) erst die 25 ccm Magnesiamixtur zuzusetzen, sondern entweder die Magnesiamixtur zuerst und dann die Zitratlösung (?) oder bequemer 75 ccm eines Gemisches aus 25 ccm Magnesiamixtur und 50 ccm Zitratlösung zuzusetzen."

Ich habe darauf in einer Nachschrift meiner auf der Harzburger Versammlung vorgelegten und in No. 87 der „Chemikerzeitung" 1897 zum Abdruck gekommenen Abhandlung bemerkt, daß die in der „Chemikerzeitung" No. 78 von O. Böttcher gegebene Vorschrift wiederum noch nicht genügend sei. Die Forderung, „spätestens innerhalb desselben Tages mit Magnesiamixtur zu fällen", sei nicht ausreichend, da ich nachgewiesen, daß schon in einem 4—6 Stunden alten Zitratauszug sofortige Kieselsäureabscheidung nach Zusatz von alkalischer Zitratlösung erfolgen könne. Ich müsse also nochmals bestätigen, daß auf Grund unserer Arbeiten unbedingt vorgeschrieben werden müsse, die Ausfällung in dem nicht länger als höchstens bis zu einer Stunde gestandenen Zitratauszuge vorzunehmen, und daß es ferner aus den von uns nachgewiesenen Gründen zweckmäßig sei, nicht zuerst die Zitratlösung und dann die Magnesiamixtur, sondern das Gemenge von beiden zur Fällung zu verwenden.

Dies ist der tatsächliche historische Hergang, der insbesondere

*) «Landw. Versuchsstationen», Band 50.

durch das Rundschreiben des Vorsitzenden des Düngerausschusses vom 28. September 1897 verdunkelt und in Verwirrung gebracht worden ist.

Sie werden mir nun zugeben, daß ich — vollkommen frei von irgendwelchen Kleinlichkeiten — den von Ihnen mitgeteilten Verbandsbeschluß beanstanden mußte und auch jetzt noch behaupte, daß es notwendig ist, ganz bestimmt zu sagen, nach welcher Vorschrift gearbeitet werden soll.

Hält man meine Angaben für richtig, die ich in Harzburg gemacht, im Protokoll der Harzburger Versammlung wiedergegeben und in meiner Abhandlung in der „Chemikerzeitung", No. 67, Jahrgang 1897, eingehend dargelegt worden sind, und auf Grund deren ich die in der Harzburger Versammlung mitgeteilte, auf Seite 42—45 meiner Schrift „Die Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure", 1899 (Paul Parey, Berlin), genau wiedergegebene Vorschrift festgestellt habe, so muß man bestimmt sagen, daß hiernach gearbeitet werden soll. In diesem Fall müßte auf die vorstehend genannte Schrift verwiesen werden, denn eine Verweisung auf das Rundschreiben des Vorsitzenden des Düngerausschusses oder auf Abhandlungen in der „Chemikerzeitung" oder auf das Protokoll der Harzburger Versammlung würde Unklarheiten und weitere Verwirrung nicht ausschließen. Hält man es dagegen für korrekter, die **nach** der Harzburger Versammlung publizierte, im Verband niemals zur Sprache gekommene und von mir als unzureichend erklärte Vorschrift von Böttcher („Chemikerzeitung", No. 78, 1897) als die in Differenzfällen zu befolgende zu erklären, so muß man auch dies bestimmt aussprechen.

Da ich dem Verbande nicht mehr angehöre, so gebe ich Ihnen anheim, eine Klarstellung dieser Angelegenheit im Verbande veranlassen zu wollen.»

Ich meine nun, in Ansehung dieser Darlegungen, über welche Prof. Emmerling auf der 17. Hauptversammlung des Verbandes referiert hat, hätte der Verband doch wohl Anlaß nehmen müssen, für eine bestimmte Vorschrift zur Ausführung der von ihm als maßgebend bei Schiedsanalysen angeordneten direkten Fällungsmethode sich zu entscheiden. Er hat dies nicht getan; er hat nur ausgesprochen, daß man «dahin zielen soll, ein einheitliches Verfahren für die Ausführung der als maßgebend bei Schiedsanalysen bestimmten Methode aufzustellen». Und es ist auf der 17. Hauptversammlung vom 21. und 22. September 1901 der Antrag angenommen worden:

«Der Düngerausschuß ist zu beauftragen, die Methode der direkten Fällung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure festzulegen und im Verbandsorgan zu veröffentlichen.»

Auch mehrere Redner haben bei dieser Gelegenheit sich dahin ausgesprochen, daß es wichtig sei, die «authentische Fassung der Methode festzusetzen».

In Verfolg dieser Anregung hat nun endlich der Düngemittelausschuß des Verbandes in einer als Manuskript gedruckten Publikation vom 15. Dezember 1902 das Folgende angegeben:

«Der Düngemittelausschuß empfiehlt den Verbandsmitgliedern, daß sie sich zur direkten Fällung des Zitronensäureauszugs der Thomasmehle ausnahmslos des von Wagner angegebenen Gemisches bedienen: 50 ccm des frisch bereiteten Auszugs werden mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamixtur versetzt, welche besteht aus 1 Volumen Magnesiamixtur*) und 1 Volumen ammoniakalischer Zitratlösung**).»

Damit wäre also diejenige Vorschrift zur Ausführung der direkten Fällungsmethode den Verbandsmitgliedern empfohlen worden, welche ich auf der Harzburger Versammlung vom 18. September 1897 eingehend begründet und in meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle» angegeben habe. Von dieser bestimmten Grundlage aus können wir die Frage nun weiter prüfen.

III. Ist die direkte Fällungsmethode zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen in allen Fällen anwendbar?

Ich habe in meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle» die direkte Fällungsmethode als «eine bequemere, **in der Regel** auch hinreichend genaue, für Schiedsanalysen aber **nicht** zulässige» bezeichnet.

Dies reservierte Urteil über die genannte Methode habe ich aus folgendem Grunde gegeben. Wir waren zu einer Prüfung der direkten Fällungsmethode durch die ursprünglichen Äußerungen Böttchers veranlaßt worden, welche dahin gingen, daß die direkte Fällung mit Magnesiamischung, wie sie zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten ange-

*) 110 g kristallisiertes, reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden in 1300 ccm Wasser gelöst und mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8% NH_3) versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

**) 200 g Zitronensäure werden in 20%igem Ammoniak gelöst und die Lösung wird bis zu 1 *l* mit 20%igem Ammoniak aufgefüllt.

wendet werde, ohne jede Modifikation auch für die Bestimmung der in Zitrat gelösten Phosphorsäure anwendbar sei. Unsere Prüfung hatte ergeben, daß dies nicht der Fall war. Es hatte sich gezeigt, daß die in den Zitratauszug übergegangene Kieselsäure unter Umständen zu großen Fehlern führte; und wenn wir nun auch gefunden hatten, daß bei den uns zur Verfügung gestandenen Thomasmehlen die genannte Fehlerquelle ausnahmslos und vollständig vermieden wurde, sobald wir den frisch gewonnenen Zitratauszug sofort ausfällten und dabei nicht zuerst das amoniakhaltige Ammonzitrat und dann die Magnesiamixtur, sondern ein Gemenge von beiden, eine sogenannte «zitrathaltige Magnesiamixtur», zufügten, so war die von uns vorgenommene Prüfung der Methode doch bei weitem noch nich umfassend genug, um die direkte Fällungsmethode schon zur ausschlaggebenden erheben zu dürfen. Dazu war sehr viel mehr nötig. Die bequem ausführbare direkte Methode konnte wohl bei Parallelanalysen angewendet werden; man konnte die Phosphorsäure in Thomasmehlen von dem einen Chemiker nach der Molybdänmethode, von dem andern zur Kontrolle nach der direkten Methode bestimmen lassen, ausschlaggebend aber durfte, sobald die Ergebnisse der beiden Methoden sich etwa nicht decken sollten, nur die viel eingehender studierte Molybdänmethode sein. Ich habe daher vorsichtshalber gesagt, daß man bei Befolgung der von uns angegebenen Vorsichtsmaßregeln «in der Regel»*) einen kieselsäurefreien Niederschlag erhalte, und habe angegeben, daß die von mir beschriebene direkte Fällungsmethode «in der Regel hinreichend genau, für Schiedsanalysen aber nicht zulässig sei».

Ich bin stets dafür eingetreten, daß die Molybdänmethode als die in zweifelhaften Fällen allein maßgebende beibehalten werde. Unrichtig ist es daher, wenn der Vorstand und der Düngemittelausschuß des Verbandes in ihrer Publikation vom 15. Dezember 1902 behaupten, daß ich bezüglich der allgemeinen Anwendbarkeit der direkten Fällungsmethode «alles in Sicherheit gewiegt» habe und daß ich, wenn ich jetzt gegen den Verbandsbeschluß auftrete, «mein früheres Wirken im Verband verurteile».

*) «Die Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure», Seite 44.

Seit dem Jahre 1899 sind nun mehrfach Fälle beobachtet worden, in welchen der Kieselsäuregehalt der Thomasmehle so groß war, bezw. in welchen die in den Zitronensäureauszug der Thomasmehle übergegangene Kieselsäure so große Neigung zum Ausfällen zeigte, daß auch im ganz frisch bereiteten Auszug beim Zusatz und Ausrühren mit zitrathaltiger Magnesiamixtur Niederschläge erhalten wurden, die mit Kieselsäure verunreinigt waren. Diese Verunreinigung konnte in Ausnahmefällen so erheblich sein, daß man bei Anwendung der direkten Fällung um mehrere Prozent zu hohe Ergebnisse fand. Beobachtungen solcher Art sind nicht nur in Darmstadt, sondern auch an anderen Versuchsstationen gemacht worden, so namentlich in Bonn, Halle, Posen, Insterburg und Speyer. Von Halenke ist auf der 15. und 17. Hauptversammlung des Verbandes ausdrücklich hervorgehoben worden, daß in manchen Fällen die direkte Fällungsmethode nicht anwendbar sei. Besonders die böhmischen Werke sind es, welche ausnehmend kieselsäurereiche Thomasmehle liefern, und unter diesen finden sich hie und da Proben, die nach der direkten Fällungsmethode nicht zu untersuchen sind. Aber auch aus deutschen Werken haben wir — wenngleich selten — Thomasmehle erhalten, deren Auszüge nicht ohne vorherige Abscheidung der Kieselsäure gefällt werden konnten, bezw. nach der Molybdänmethode untersucht werden mußten, um richtige Zahlen zu erhalten.

Wie groß die Fehler und dementsprechend die Differenzen sein können, die in solchen Fällen unter den Ergebnissen verschiedener Laboratorien entstehen, zeigt das folgende Beispiel:

Ein rheinisches Stahlwerk sandte Teilproben eines ausnehmend kieselsäurereichen Thomasmehls an 11 verschiedene Versuchsstationen zur Bestimmung des Gehaltes an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure. Es wurden ihm die folgenden Ergebnisse übersandt:

Versuchsstation	1:	19,73%	Versuchsstation	6:	19,20%
„	2:	21,94% (nach Abscheidung d. Kieselsäure 17,83%)	„	7:	19,19%
			„	8:	19,24%
			„	9:	18,50%
„	3:	23,50%	„	10:	20,09%
„	4:	22,31%	„	11:	24,70%.
„	5:	19,20%			

Auch durch eine von Darmstadt aus veranstaltete Enquete habe ich den Verband davon zu überzeugen versucht, daß diejenige Methode, welche er als maßgebend bei Schiedsanalysen angenommen hat, in Ausnahmefällen falsche Ergebnisse liefert, und daß solche Fälle selbst in denjenigen Laboratorien übersehen werden können, die viel mit der Ausführung von Thomasmehlanalysen zu tun haben.

Wir stellten in unserm Laboratorium mit größter Sorgfalt eine Anzahl Teilproben aus einem der uns vorliegenden sehr kieselsäurereichen Thomasmehle her, welche wir von Abnehmern der Böhmischen Thomaswerke zur Untersuchung erhalten hatten. Diese Probe wurde auf 16 verschiedenen dem Verband angehörenden Versuchsstationen auf unsere Veranlassung untersucht.*)

Ich teile die Ergebnisse dieser Enquete hier mit:

			% zitronensäurelösl. Phosphorsäure				% zitronensäurelösl. Phosphorsäure
Versuchsstation	1	fand	17,21	Versuchsstation	9	fand	15,54
„	2	„	16,66	„	10	„	17,02
„	3	„	18,72	„	11	„	19,54
„	4	„	18,64	„	12	„	17,30
„	5	„	16,70	„	13	„	17,20
„	6	„	16,41	„	14	„	16,50
„	7	„	18,60	„	15	„	17,28
„	8	„	18,95	„	16	„	20,60

Hierzu hatten die Versuchsstationen teils infolge unserer Anfrage, teils schon bei Einsendung ihrer Analysenberichte die folgenden Mitteilungen gemacht:

Versuchsstation 1: Die Bestimmung wurde nach der direkten Fällung ausgeführt.

Versuchsstation 2: Die Untersuchung nach direkter Fällungsmethode hat Ergebnisse geliefert, die zwischen 17,09 und 19,60% schwanken. Nach Abscheidung der Kieselsäure wurden 16,66% erhalten und diese Zahl als die richtige angesehen.

---

*) Ich hatte die Thomasphosphatfabriken Berlin gebeten, im Interesse einer Vervollkommnung der Untersuchungsmethode und der Verhütung von Differenzfällen die Analysen ausführen zu lassen und die Kosten derselben zu übernehmen, unter der Voraussetzung jedoch, daß die Analysenberichte mir zugesandt würden und ich allein das Recht habe, dieselben so zu verwenden, wie ich es im Interesse der Sache für geboten halten werde, während die Thomasphosphatfabriken nach keiner Richtung hin einen Gebrauch davon machen würden. Es wurde mir dies in dankenswerter und bereitwilligster Weise zugesagt.

Versuchsstationen 3 und **4:** Keine Bemerkung.

Versuchsstation 5: Die Bestimmung wurde nach der Molybdänmethode vorgenommen, nachdem die direkte Fällung sich als nicht anwendbar erwiesen hatte.

Versuchsstation 6: Die Bestimmung wurde nach der direkten Fällung nach vorheriger Abscheidung der Kieselsäure vorgenommen.

Versuchsstationen 7 und **8:** Keine Bemerkung.

Versuchsstation 9: Nach der «offiziellen» Methode wurden 18,68% gefunden; da der Niederschlag dem Anschein nach sehr viel Kieselsäure enthielt, wurde nach Abscheidung derselben die Bestimmung wiederholt und dabei 15,54% gefunden. Weitere eingehendere Untersuchungen konnten nicht mehr ausgeführt werden, da die Probe zu klein war.

Versuchsstation 10: Die Untersuchung wurde nach der direkten Fällungsmethode ausgeführt.

Versuchsstation 11: Keine Bemerkung.

Versuchsstation 12: Die Bestimmung wurde nach der direkten Fällungsmethode ausgeführt.

Versuchsstation 13: Die fragliche Probe gehört zu denjenigen, welche nach der vereinbarten direkten Fällungsmethode vollkommen falsche Zahlen ergeben und deshalb nach der Molybdänmethode untersucht werden müssen. Die Molybdänmethode hat 17,20% ergeben.

Versuchsstation 14: Der wirkliche Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure beträgt ca. 16,50%. Beachtet man bei der Ausführung der direkten Methode nicht, daß Kieselsäure in erheblicher Menge sich abscheidet, so findet man ein viel zu hohes Resultat.

Versuchsstation 15: Nach der direkten Methode bestimmt.

Versuchsstation 16. Der von dieser Versuchsstation eingegangene Bericht ist um so bemerkenswerter, als er von Professor v. Soxhlet gegeben worden ist, der bei den Verbandsverhandlungen die Molybdänmethode, insbesondere die Darmstädter Ausführungsart, beschuldigt hat, daß sie die Ursache aller vorgekommenen Differenzen sei, und auf dessen besondere Anregung der Verband beschlossen hat, die Molybdänmethode zu verwerfen und die direkte Fällungsmethode ausnahmslos als die maßgebende zu bestimmen.

Der Sachverhalt war hier der folgende:

Am 9. Juli ging bei den Thomasphosphatfabriken eine von Prof. v. Soxhlet unterzeichnete Mitteilung der Versuchsstation München ein, daß die Untersuchung der übersandten Thomasmehlprobe **20,6**% zitronensäurelösliche Phosphorsäure ergeben habe. Dieser Mitteilung war nichts weiter beigefügt worden. Am

15. Juli, also sechs Tage später, ersuchten die Thomasphosphatfabriken die Versuchsstation München, den Rest der Probe aufzubewahren, da wahrscheinlich noch Nachuntersuchungen erwünscht seien. Am 22. Juli, also wieder sieben Tage später, schrieb Prof. v. Soxhlet an die Thomasphosphatfabriken das Folgende:

«Bezugnehmend auf Ihr Geschätztes vom 15. ds. Mts. teilen wir Ihnen mit, daß uns von dem am 8. Juli übersandten Thomasmehle J.-N. 19566 nichts mehr zur Verfügung steht, da wir mit der sehr kleinen Probe verschiedene Untersuchungen ausgeführt haben, worüber wir Ihnen nachträglich noch folgendes mitteilen. Die zitronensäurelösliche Phosphorsäure wurde zuerst genau nach der Verbandsmethode mittelst direkter Fällung bestimmt unter Zusatz von 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamixtur zu 50 ccm des Zitronensäureauszugs. Gefunden wurde 21,38 und 21,79 % zitronensäurelösliche Phosphorsäure. Dieses Resultat erschien unwahrscheinlich; die geglühten Niederschläge sahen gelb aus; es war allem Anschein nach die Zitronensäuremenge nicht genügend gewesen, alles Eisen in Lösung zu halten. Es wurde deshalb die Bestimmung wiederholt unter Zusatz von 75 ccm Magnesiamixtur zu 50 ccm Zitronensäureauszug. In drei verschiedenen Lösungen wurde erhalten: 20,35 %, 20,77 % und 20,67 % Phosphorsäure. Die Niederschläge hatten normales Aussehen. Auch diese Zahlen sind noch zu hoch, wie aus der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure hervorgeht, welche übereinstimmend 20,10 und 20,08 % ergab, so daß allem Anschein nach die direkte Methode für die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in hochprozentigen Thomasmehlen nicht angängig ist. — Zu weiteren Untersuchungen reichte leider das Material nicht aus.»

Hieraus ergibt sich also das Folgende: Prof. v. Soxhlet hat zunächst 21,38 und 21,79 %, im Mittel **21,59** %, gefunden. Dies Resultat erschien ihm «unwahrscheinlich», da die Niederschläge gelb aussahen. Er wiederholte die Untersuchung unter Zusatz einer Menge von Magnesiamixtur, die um die Hälfte größer war, als die Vorschrift verlangt, und erhielt:

20,35 %,
20,67 %,
20,77 %,

Mittel: **20,60** % zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Dies Mittel teilte er am 9. Juli als gültigen Befund den Thomasphosphatfabriken ohne jede Bemerkung mit. Als er dann am

15. Juli von den Thomasphosphatfabriken ersucht wurde, den Rest der Probe aufzubewahren, berichtete er am 22. Juli, daß das mitgeteilte Resultat zu hoch sei, da die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure nur 20,10% und 20,08% ergeben habe, und er teilte den Thomasphosphatfabriken zugleich mit, daß allem Anschein nach die direkte (vom Verband als maßgebend in Schiedsfällen bestimmte) Methode «in hochprozentigen Thomasmehlen nicht angängig» sei.

Wie in den oben besprochenen früheren Fällen ist auch hier wieder die Versuchsstation München es gewesen, welche das von der Wahrheit am weitesten abweichende Resultat gefunden hat.

Die vorstehend mitgeteilte Enquete hat also gezeigt, daß ein sehr kieselsäurereiches Thomasmehl bei den auf 16 verschiedenen Versuchsstationen ausgeführten Prüfungen Differenzen bis zu 4% in seinem Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure ergeben hat!

Nun wird man mir sagen: hier liegt ein Ausnahmefall vor. Das betreffende Thomasmehl war so ausnehmend reich an Kieselsäure, wie es nur selten vorkommt. Es ist nicht korrekt, aus einem solchen Ausnahmefall die Unzulässigkeit der Verbandsmethode nachweisen zu wollen. Darauf erwidere ich das Folgende: Es ist vollkommen richtig, daß hier ein Fall vorliegt, der nicht zur Regel gehört; denn Regel ist nach meinem eigenen Ausspruch, daß die direkte Fällung — genau nach der von mir gegebenen Vorschrift ausgeführt — «hinreichend genaue Resultate» liefert. Man könnte also ganz einfach die folgende Bestimmung treffen: Kommen Ausnahmefälle wie der angeführte vor, so ist die direkte Fällung unzulässig; man hat alsdann die Molybdänmethode anzuwenden. Es ist ja im vorliegenden Fall tatsächlich schon die Molybdänmethode, obgleich man sie im Verband verworfen und als «anerkannt unzuverlässig» bezeichnet hat, von mehreren Versuchsstationen ohne weiteres wieder angewendet worden.

Ich würde damit einverstanden sein, wenn man sagte: in denjenigen Ausnahmefällen, in welchen ein Thomasmehl vorliegt, welches die Anwendbarkeit der direkten Fällungsmethode aus-

schließt, soll die Molybdänmethode angewandt, oder es soll die Kieselsäure abgeschieden und darauf direkt gefällt werden, oder auch die Naumannsche Methode maßgebend sein oder was man sonst will.

Aber ich würde dann fragen: auf welche Weise stellt man fest, daß ein Ausnahmefall, ein zu kieselsäurereiches Thomasmehl, vorliegt? Sieht man das dem Thomasmehl an oder stellt es sich bei der Analyse sofort und zuverlässig heraus? Ja, wird man vielleicht sagen, das findet man sofort, denn der Magnesianiederschlag filtriert in solchem Fall schlecht, besonders schlecht durch den Goochtiegel und sieht auch nicht normal aus. Er ist flockig, anstatt kristallinisch zu sein. Ich stimme diesem bei. Ein in der Analyse der Thomasmehle sehr erfahrener, sorgfältig beobachtender Chemiker übersieht den Ausnahmefall nicht so leicht. Aber ich mache darauf aufmerksam, daß unter den oben angeführten 16 Versuchsstationen doch 9 sich gefunden haben, welche den hier vorliegenden Ausnahmefall nicht als solchen erkannt haben. Und es bestanden diese 9 Versuchsstationen aus Laboratorien, die besonders viel mit Phosphorsäureanalysen zu tun, also eine besonders große Erfahrung hierin haben. Auch mache ich darauf aufmerksam, daß das, was man hier Ausnahmefall nennt, doch nicht so arg vereinzelt vorkommt. Wir haben in Darmstadt nicht weniger als 7 verschiedene Thomasmehle für die weiter unten mitgeteilten Arbeiten zur Verfügung gehabt, die unter den letztjährigen Einsendungen sich fanden und die so kieselsäurereich waren, daß sie nach der direkten Fällungsmethode um mehrere Prozent, zum Teil um 5% Phosphorsäure zuviel ergaben, wenn man bei der Ausführung derselben nicht ganz besondere, weiter unten angegebene Vorsichtsmaßregeln beobachtete.

Sodann aber frage ich: gibt es denn einerseits nur Thomasmehle, die nach der direkten Fällung vollkommen richtige und genaue Ergebnisse liefern, und andrerseits nur solche, die ein so fehlerhaftes Resultat liefern, daß man sie sofort als krasse Ausnahmefälle erkennt? Sollte es nicht auch Zwischenstufen geben, Thomasmehle, die nicht gerade ausnehmend, aber doch so reich an Kieselsäure sind, daß sie, wenn auch nicht gerade ein um 2 oder 3 oder gar 5% zu hohes, so doch ein um 0,5 oder 0,7%

zu hohes Ergebnis nach der direkten Methode liefern? Ich meine, das sollte doch wohl sein. Wenn man aber die krassen Ausnahmefälle — wie es ja tatsächlich und nicht nur vereinzelt vorgekommen ist — übersehen hat, wie wird man dann die Fehler erkennen, die zwischen der Regel und den krassen Ausnahmefällen liegen?

Oder will man sich auf Prof. v. Soxhlets Standpunkt stellen, der die Tatsache, daß die Versuchsstation München den «am meisten unrichtigen» Gehalt in der Enquete-Thomasmehlprobe gefunden hat, mit der Bemerkung zu bemänteln sucht, daß, «wie jede andere menschliche Einrichtung auch eine Versuchsstation nicht Anspruch auf Unfehlbarkeit erheben könne, und daß zur Unschädlichmachung von Irrtümern das Anzweifeln von Untersuchungsergebnissen und schließlich die Ausführung der Schiedsanalyse genüge»? Ich frage, wird ein Chemiker, der auf seinen Namen etwas hält, tatsächlich sich dazu verstehen, nach einer analytischen Methode zu arbeiten, die in gewissen Fällen — und mögen sie auch noch so selten sein — absolut falsche Ergebnisse liefert, und wird er sich damit beruhigen, daß in solchen Fällen ja durch eine Schiedsanalyse sein Fehler nachgewiesen und unschädlich gemacht werden könne? Ich glaube, daß mit einer Bejahung dieser Frage Prof. v. Soxhlet hier allein steht, ganz allein!

Und ich denke, man wird mir beistimmen, wenn ich sage, daß es durchaus notwendig ist, zu versuchen, ob die Methode der direkten Fällung sich nicht so gestalten läßt, daß man mit vollkommener Sicherheit in allen Fällen genaue Ergebnisse erzielt, bezw. diejenigen Fälle, in welchen genaue Ergebnisse durch diese Methode nicht erzielbar sind, mit aller Sicherheit als solche erkennt, um dann andere Wege einschlagen zu können. Daß aber ein solcher von uns unternommener Versuch tatsächlich zu einem befriedigenden Ziel geführt hat, werde ich weiter unten zeigen, und ich werde nun von dem negativen Teil meiner Darlegungen zum positiven übergehen.

IV. Die Ergebnisse der Molybdänmethode im Vergleich zu den Ergebnissen der direkten Fällungsmethode.

Den früheren Beschlüssen des «Verbandes Landw. Versuchsstationen» gemäß war für den Gehalt der Thomasmehle an zitro-

nensäurelöslicher Phosphorsäure das Resultat der Molybdänmethode maßgebend. Wir haben daher bei der Untersuchung der Thomasmehle zunächst ausschließlich nach der Molybdänmethode und unter genauer Befolgung desjenigen Verfahrens, welches ich in meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle etc.» angegeben habe, gearbeitet. Jede zur Einsendung kommende Thomasmehlprobe wurde von zwei verschiedenen Chemikern untersucht, und zwar so, daß jeder der Chemiker absolut unabhängig von dem andern arbeitete, jeder derselben auch für sich die erforderlichen Lösungen — Zitratlösung, Zitronensäurelösung, Molybdänlösung, Magnesiamixtur etc. — herstellte. Zeigten die getrennt ausgeführten Analysen keine größere Differenz untereinander als im Höchstfalle 0,15% vom Mittel, so wurde das Mittel als maßgebend erachtet, während im andern Fall beide Chemiker ihre Untersuchungen wiederholten. Wir hatten keinen Anlaß, dies Verfahren zu ändern. Die Differenzen unter den Parallelbestimmungen erreichten in nur seltenen Fällen die Höhe von 0,15% vom Mittel, und die Übereinstimmung mit anderen Laboratorien war durchaus befriedigend, mit mehreren Versuchsstationen — wie auch oben nachgewiesen — meist eine ganz ausgezeichnete.

Als dann im Laufe der Zeit unsere Erfahrungen, die wir bezüglich der direkten Fällungsmethode machten, immer günstiger für diese ausfielen, versuchten wir — selbstverständlich mit großer Vorsicht — auch diese Methode bei Ausführung der Analysen zu verwenden, und da die Erfolge zufriedenstellend waren, wurden die Untersuchungen fortan so ausgeführt, daß jede Thomasmehlprobe von dem einen Chemiker nach der Molybdänmethode, von dem andern nach der direkten Fällungsmethode unter genauer Einhaltung des in meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle etc.» angegebenen Verfahrens untersucht wurde. Stimmten beide Analysen bis auf höchstens 0,15% Abweichung vom Mittel überein, so war das Gefühl der Sicherheit ja noch größer als früher; denn es war bei diesem Verfahren jede Probe nicht nur durch zwei verschiedene Chemiker, sondern auch nach zwei verschiedenen Bestimmungsmethoden untersucht worden. Bezüglich der Differenz unter den zwei Parallelanalysen aber mußte jetzt noch eine besondere Kontrolle geübt werden. Es war nicht nur

zu prüfen, ob die Differenz unter den Parallelversuchen keine größere war, als bei der ausschließlichen Anwendung der Molybdänmethode, sondern es mußte von Zeit zu Zeit noch untersucht werden, ob im Mittel einer größeren Anzahl von Bestimmungen auch keine Differenz unter den beiden Methoden sich ergab. Würde sich herausstellen, daß im Mittel die direkte Fällung etwa regelmäßig weniger ergab als die Molybdänmethode, so hätte die direkte Fällung nicht mehr angewendet werden dürfen, da ja die Molybdänmethode die maßgebende war. Eine andere Methode als das Molybdänverfahren durfte selbstverständlich nur dann zur Anwendung kommen, wenn dieselbe im Mittel einer größeren Anzahl von Einzelbestimmungen genau das gleiche ergab, wie die Molybdänmethode.

Wir führten demgemäß von 50 zu 50 Nummern der eingesandten Proben diese Kontrolle aus, und es ergab sich, daß dieselbe stets befriedigend ausfiel. Die direkte Fällung lieferte im Mittel das gleiche Ergebnis wie die Molybdänmethode. Zur Probe habe ich in der Tabelle 7 200 Einzelanalysen in der Reihenfolge, in

Tabelle 7.

200 Bestimmungen von zitronensäurelöslicher Phosphorsäure, die auf der Versuchsstation Darmstadt einerseits nach der Molybdänmethode, andererseits nach der direkten Fällungsmethode ausgeführt wurden.

Direkt gefällt %	Nach der Molybdänmethode bestimmt %	Direkt gefällt %	Nach der Molybdänmethode bestimmt %	Direkt gefällt %	Nach der Molybdänmethode bestimmt %	Direkt gefällt %	Nach der Molybdänmethode bestimmt %
12,99	13,06	15,76	15,94	13,57	13,76	16,72	16,79
13,12	13,18	15,74	16,00	13,43	13,76	16,51	16,72
12,94	13,08	17,13	17,24	13,24	13,39	13,34	13,59
12,88	13,11	17,07	17,13	13,13	13,47	13,43	13,69
14,98	15,05	14,71	14,90	17,92	17,95	13,49	13,64
14,82	15,04	14,82	14,97	18,07	17,95	13,61	13,57
15,73	15,69	11,72	12,08	18,78	18,76	14,39	14,41
15,61	15,67	11,74	12,11	18,75	18,66	14,20	14,28
16,54	16,74	13,90	14,12	15,07	15,22	14,53	14,61
16,44	16,61	14,03	14,21	14,86	15,11	14,34	14,57

Direkt gefällt %	Nach der Molybdän-methode bestimmt %	Direkt gefällt %	Nach der Molybdän-methode bestimmt %	Direkt gefällt %	Nach der Molybdän-methode bestimmt %	Direkt gefällt %	Nach der Molybdän-methode bestimmt %
14,02	14,27	12,93	13,08	15,04	15,04	17,04	16,77
14,20	14,16	12,99	13,15	16,89	16,67	18,28	18,26
14,95	14,86	14,74	14,85	16,74	16,73	16,01	16,15
14,90	14,76	14,81	14,89	16,59	16,50	15,92	15,90
14,56	14,72	14,84	15,03	19,35	19,32	12,80	12,84
14,48	14,69	16,58	16,73	19,57	19,39	12,85	12,85
19,91	20,06	16,67	16,54	19,43	19,23	18,71	18,55
19,98	20,07	16,53	16,64	16,30	16,15	14,34	14,34
14,76	14,87	13,18	13,31	16,20	16,23	14,60	14,75
14,94	14,91	13,29	13,20	16,20	16,23	13,06	13,18
13,77	13,94	13,24	13,46	17,30	17,23	14,66	14,66
13,82	13,83	15,21	15,27	17,42	17,36	12,62	12,88
16,08	16,26	15,39	15,31	17,37	17,47	16,31	15,85
16,25	16,20	12,65	12,70	14,41	14,40	18,63	18,69
17,09	17,52	15,66	15,66	14,53	14,53	13,49	13,49
17,22	17,42	15,62	15,51	14,43	14,28	14,72	14,67
14,79	14,91	17,79	17,60	15,63	15,69	13,16	13,20
14,86	14,87	18,55	18,25	15,74	15,62	18,12	17,68
14,86	14,90	18,37	18,12	15,77	15,81	14,87	14,58
13,03	13,12	16,17	16,22	17,22	17,23	14,52	14,16
13,12	13,20	16,64	16,59	17,46	17,36	14,34	14,31
12,97	13,26	14,75	14,64	17,43	17,35	16,94	16,56
13,52	13,63	18,61	18,61	14,20	14,16	17,54	17,25
13,53	13,58	18,76	18,50	14,39	14,27	16,67	16,58
13,39	13,56	13,70	13,53	14,36	14,33	16,38	16,23
14,56	14,66	13,71	13,70	14,61	14,69	14,56	14,64
14,62	14,68	17,05	17,12	13,93	13,89	12,47	13,20
14,46	14,62	17,31	17,15	15,07	14,71	17,53	17,66
15,66	15,53	15,09	15,46	15,02	14,74	14,20	14,49
15,69	15,62	15,33	15,17	14,47	14,40	14,38	14,15
15,51	15,63	15,95	15,82	14,75	14,57	14,17	14,33
18,41	18,37	16,02	15,94	17,02	16,97	16,72	16,78
18,51	18,30	15,86	15,73	17,17	16,96	17,04	17,28
18,37	18,19	14,34	14,43	13,13	13,16	16,53	16,79
14,99	15,05	14,27	14,39	18,24	18,06	16,30	16,31
14,86	14,86	14,52	14,23	15,21	15,41	15,11	15,28
14,98	14,99	14,26	14,37	15,63	15,64	15,30	15,16
17,05	17,13	14,27	14,37	14,39	14,46	**15,41**	**15,44**
17,10	17,04	14,04	14,25	18,84	18,76	Mittel aus 200 Analysen.	
17,04	16,92	15,20	15,36	13,16	13,13		
13,03	13,18	15,15	15,25	16,72	16,52		

welcher sie in unserem Journal verzeichnet sind, zusammengestellt. Man erkennt, daß die Übereinstimmung unter den zwei Methoden eine sehr befriedigende ist. Im Mittel der 200 Analysen berechnet sich, daß

die Molybdänmethode 15,44%,
die direkte Fällung 15,41%

Phosphorsäure ergeben hat.

Es wurden, wie oben gesagt, in denjenigen Fällen, in welchen die Parallelbestimmungen der beiden Chemiker um mehr als 0,15% vom Mittel abwichen, die Analysen wiederholt, und es stellte sich hierbei das Folgende heraus: So lange — wie anfangs geschehen — beide Chemiker nach der Molybdänmethode arbeiteten, ergab eine sorgfältige Wiederholung der Analyse ganz ausnahmslos ein befriedigendes Resultat. War bei der ersten Untersuchung eine Differenz von etwa 0,2% vom Mittel erhalten, so ergab die sorgfältige Wiederholung eine Abweichung von 0,15% oder 0,10% oder noch weniger vom Mittel. Als dagegen die eine Analyse nach der Molybdänmethode, die andere nach der direkten Fällung ausgeführt wurde, kamen Fälle vor, in welchen bei einer Wiederholung der Analyse die bei der ersten Untersuchung erhaltene Differenz nicht ganz ausgeglichen wurde. Die direkte Fällungsmethode lieferte mitunter zu hohe Zahlen, in Ausnahmefällen Ergebnisse, die um nicht weniger als 1% und darüber vom Ergebnis der Molybdänmethode abwichen. In solchen Fällen — in welchen es sich also um die oben besprochenen ausnehmend kieselsäurereichen Thomasmehle handelte — wurde dann selbstverständlich die Molybdänmethode als maßgebend angenommen.

Nachdem nun in angegebener Weise die direkte Fällungsmethode neben der Molybdänmethode bei unsern Untersuchungen eingeführt worden war, haben wir zugleich Anlaß genommen, die Methode der direkten Fällung weiter zu prüfen und zu vervollkommnen, so daß ich heute noch einige neue Momente angeben kann, auf welche man bei Ausführung der direkten Fällung ganz besonders achten muß, und ich bin in der Lage, jetzt eine soweit vervollkommnete Vorschrift zur Ausführung dieser Methode zu geben, daß sie nicht nur die Molybdänmethode für die

Regel überflüssig macht, sondern auch vollkommene Sicherheit bietet, diejenigen Fälle sofort zu erkennen, welche als Ausnahmen von der Regel anzusehen sind, und für welche eine andere Methode in Anwendung gebracht werden muß.

Ich will der Vollständigkeit halber hier nicht nur die direkte Fällungsmethode, sondern auch eine Reihe von Fragen besprechen, welche die Gesamtheit der Methode zur Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure betreffen.

Zweiter Abschnitt.

Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln bei der Bestimmung zitronensäurelöslicher Phosphorsäure in Thomasmehlen.

1. Wie groß ist der Fehler, der entstehen kann, wenn die vorgeschriebene Temperatur der Zitronensäurelösung nicht genau eingehalten wird?

Es ist vorgeschrieben, daß die Temperatur der 2%igen Zitronensäurelösung, mit welcher die Thomasmehle behandelt werden sollen, 17,5° C. betrage und daß diese Temperatur während der Rotationsdauer möglichst wenig sich ändere. Ich habe in der «Chemikerzeitung», 1897, No. 87, angegeben, daß bei unsern diesbezüglichen Versuchen für jeden Grad Plus- oder Minusabweichung von der Normaltemperatur ein Fehler von 0,04—0,05% Phosphorsäure beobachtet worden sei. Wir haben nun mit 16 verschiedenen Thomasmehlen diese Versuche wiederholt und haben, wie die Tabelle 8 ergibt, das Folgende gefunden:

Tabelle 8.

Nummer des Thomasmehls	Versuchsreihe 1. Mittlere Temperatur der Zitronensäurelösung während der Rotationsdauer 11° C.	Versuchsreihe 2. Mittlere Temperatur der Zitronensäurelösung während der Rotationsdauer 18,5° C.	Versuchsreihe 3. Mittlere Temperatur der Zitronensäurelösung während der Rotationsdauer 23,5° C.
1	15,84	15,87	16,05
2	11,11	11,05	11,21
3	13,20	13,44	13,54
4	13,48	13,49	13,81
5	15,36	15,23	15,76
6	14,08	13,93	14,28
7	13,13	13,59	13,68

Nummer des Thomas-mehls	Versuchsreihe 1. Mittlere Temperatur der Zitronensäure-lösung während der Rotationsdauer 11° C.	Versuchsreihe 2. Mittlere Temperatur der Zitronensäure-lösung während der Rotationsdauer 18,5° C.	Versuchsreihe 3. Mittlere Temperatur der Zitronensäure-lösung während der Rotationsdauer 23,5° C.
8	16,13	16,86	17,12
9	16,95	17,25	17,56
10	14,63	15,05	15,12
11	14,12	14,75	14,87
12	13,90	13,97	13,85
13	14.17	15,00	14,99
14	14,12	14,46	14,69
15	14,18	14,75	14,68
16	16,58	17,00	17,35
Mittel:	**14.44**	**14,73**	**14,91**

Im Mittel der 16 Thomasmehle wurde

1. bei einer Temperatur von 11 Grad C. 14,44 %
2. „ „ „ „ 18,5 „ „ 14,73 %
3. „ „ „ „ 23,5 „ „ 14,91 %

Phosphorsäure gefunden. Daraus berechnet sich, daß auf je 1 Grad Temperaturdifferenz der Unterschied im Phosphorsäuregehalt betrug:

a) Reihe 1 mit 3 verglichen 0,038 %
b) „ 1 „ 2 „ 0,039 %
c) „ 3 „ 2 „ 0,036 %.

Unser früheres Ergebnis ist also bestätigt worden. Man kann annehmen, daß der Fehler auf je 1 Grad Temperaturdifferenz im Mittel 0,04% Phosphorsäure ausmacht. Es ist also möglichst genau eine Mitteltemperatur von 17,5° C. einzuhalten, und ich habe auf Seite 8 beschrieben, wie dies ohne Schwierigkeit zu bewirken ist.

2. Wie groß ist der Fehler, der entstehen kann, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotierapparats nicht genau eingehalten wird?

In meiner Vorschrift habe ich angegeben, daß die Flasche, welche 5 g Thomasmehl und 500 ccm Zitronensäurelösung enthält, 30 Minuten lang in einen Rotierapparat gebracht werden soll, der sich 30- bis 40mal in der Minute um seine Achse dreht.

Zwei Laboratorien — so wurde mir mitgeteilt — wollten nun die Entdeckung gemacht haben, daß man selbst schon bei geringer

Abweichung von der vorgeschriebenen Geschwindigkeit des Rotierapparats große Analysenfehler erhalte. Ich habe mich mit diesen Laboratorien in Verbindung gesetzt und die Mitteilung erhalten, daß das eine (ich will dies Laboratorium mit I. bezeichnen) Differenzen von 1 bis 1,25%, das andere (hier mit II. bezeichnete) sogar noch größere Differenzen erhalten habe, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotierapparats nicht sorgfältig eingehalten worden sei. Ich ersuchte das Laboratorium I. um Überlassung von Proben, bei deren Untersuchung so große Differenzen erhalten worden seien, und erhielt die Antwort, daß man mir wohl alle bisher erhaltenen und auch künftig zu erwartenden Resultate solcher Versuche mitteilen, die betreffenden Thomasmehle aber nur dann senden werde, wenn auch ich bereit sei, von mir in gleicher Richtung untersuchte Proben dorthin zu senden. Ich schrieb sofort, daß ich dazu selbstverständlich und gerne bereit sei, erhielt aber auf diese Zusage und auf wiederholte weitere Briefe keine Antwort.

Auch an das Laboratorium II. wandte ich mich und erhielt in sehr entgegenkommender Weise Mitteilung über die betreffenden Ergebnisse. Es wurde angegeben, daß bei «stark verminderter» Geschwindigkeit des Rotierapparates (bis zu 25 Umdrehungen in der Minute) erheblich zu niedrige Werte für den Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure gefunden seien. So sei ermittelt worden:

	Bei zu langsamer Ausschüttelung (bis zu 25 Umdrehungen in der Minute)	Bei normaler Ausschüttelung («40 bis 44 Umdrehungen in der Minute»)*)	Bei normaler Ausschüttelung also **mehr** als bei zu langsamer
	%	%	%
Probe 1	13,16	15,08	**1,92**
„ 2	12,35	16,16	**3,81**
„ 3	13,14	16,28	**3,14**
„ 4	12,09	15,59	**3,50**
„ 5	11,42	13,62	**2,20**

Restproben der betreffenden Thomasmehle konnte ich nicht mehr erhalten, da dieselben beseitigt waren, und es wurde mir

*) Ich bemerke, daß 44 Umdrehungen in der Minute schon nicht «normal» gewesen sind, da die Vorschrift ja nur 30 bis 40 Umdrehungen angibt!

mitgeteilt, daß man bei späteren Prüfungen auch nicht mehr so große Differenzen erhalten habe.

Nun habe ich zu dieser Frage das Folgende zu bemerken: Unsere früheren sehr umfänglichen Ermittlungen hatten ergeben, daß die vorgeschriebenen Grenzen (30—40 Umdrehungen in der Minute) nach unten und oben hin um ca. 5 Umdrehungen überschritten werden konnten, ohne daß das Resultat nachweisbar beeinflußt wurde. Ich habe daher das Folgende gesagt: «Der Rotierapparat soll sich 30- bis 40mal in der Minute um seine Achse drehen; ein Schwanken der Umdrehungsgeschwindigkeit innerhalb dieser Grenzen ist ohne merklichen Einfluß auf das Resultat», und habe auf Grund unserer Ermittlungen für unnötig gehalten, eine ganz besonders strenge Einhaltung der vorgeschriebenen Grenzen ausdrücklich zu fordern.*) Wir haben

*) Um Mißverständnissen — wie sie bereits hie und da vorgekommen sind — vorzubeugen, mache ich darauf aufmerksam, daß die Schrift, welche seinerzeit an die landwirtschaftlichen Versuchsstationen versandt wurde und betitelt war: «Methode zur Ermittlung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. Nach den Beratungen des Düngerausschusses des Verbandes der Versuchsstationen zusammengestellt von Prof. Dr. P. Wagner-Darmstadt» einige Forderungen enthält, die erheblich weitergehen, als ich sie gestellt habe und die ich auch nicht für notwendig erachte. Beispielsweise die folgenden: «Es ist streng darauf zu achten, daß der Rotierapparat in der Minute nicht mehr als 40 und nicht weniger als 30 Umdrehungen macht», oder «Zum Ausfällen der Phosphorsäure darf nicht eine beliebige Molybdänflüssigkeit verwendet werden, sondern nur die genau nach Wagners Vorschrift bereitete», oder «Nach 10—15 Minuten läßt man die Molybdänmischung bei Zimmertemperatur erkalten; eine Beschleunigung der Abkühlung durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser ist nicht zulässig», oder «Vor zwei Stunden darf der entstehende Magnesianiederschlag keinesfalls abfiltriert werden», oder «Da die Methode eine konventionelle ist, kann sie nur übereinstimmende Resultate geben, wenn jede, auch die kleinste Einzelheit bei der Ausführung eingehalten worden ist».

Die irrtümliche Meinung, daß diese Sätze von mir gegeben seien, ist dadurch entstanden, daß auf dem Titel der Schrift ein Druckfehler sich findet. Es hat anstatt des oben angeführten Titels heißen sollen:

> «Methode zur Ermittlung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen von Prof. Dr. P. Wagner-Darmstadt. Nach den Beratungen des Düngerausschusses des Verbandes der Versuchsstationen zusammengestellt».

Ich hatte damals meine Methode und die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln dem Düngemittelausschuß des Verbandes vorgelegt. Die einzelnen

diese Frage aber nochmals geprüft. Wir haben in Thomasmehlen, die aus 10 verschiedenen Werken bezogen waren, und in noch weiteren 20 zur Untersuchung bei uns eingegangenen Proben die lösliche Phosphorsäure unter Variierung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotierapparates bestimmt. Die Tabellen 9, 10 und 11 zeigen die von uns erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 9.

Nummer des Thomasmehls	Der Rotierapparat machte 30 Umdrehungen in der Minute.		Der Rotierapparat machte 40 Umdrehungen in der Minute.	
	Bestimmt nach der direkten Methode % P_2O_5	Bestimmt nach der Molybdänmethode % P_2O_5	Bestimmt nach der direkten Methode % P_2O_5	Bestimmt nach der Molybdänmethode % P_2O_5
1	14,72	14,67	14,56	14,64
2	13,16	13,20	12,47	13,20
3	18,12	17,68	17,53	17,66
4	14.87	14,58	14,20	14,49
5	14,52	14,16	14,38	14,15
6	14,34	14,31	14,17	14,33
7	16,94	16,56	16,72	16,78
8	17,54	17,25	17,04	17,28
9	16,67	16,58	16,53	16,79
10	16,38	16,23	16,30	16,31
Mittel:	**15,73**	**15,52**	**15,39**	**15,56**

Punkte wurden in der Sitzung desselben besprochen und der Vorsitzende beauftragt, den Versuchsstationen die Methode mitzuteilen. Infolge dieses Beschlusses ist die genannte Schrift vom Vorsitzenden des Düngemittelausschusses verfaßt und versandt worden. Daß ich nicht der Verfasser derselben bin, muß sich schon aus der Fassung des Inhaltes ergeben, indem es beispielsweise heißt: «Nach den von Prof. Wagner gegebenen Vorschriften . . . .», oder «Prof. Wagner empfiehlt . . . .» etc. etc. Der Vorsitzende des Düngemittelausschusses war, wie gesagt, in den oben zitierten Sätzen weiter gegangen, als ich es für notwendig erachtet hatte, was man auch bei einem Vergleich mit meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure», in welcher die Vorschrift zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure gegeben worden ist, erkennen wird.

Tabelle 10.

Nummer des Thomasmehls	Der Rotierapparat machte **25** Umdrehungen in der Minute.		Der Rotierapparat machte **45** Umdrehungen in der Minute.	
	Bestimmt nach der direkten Methode % P_2O_5	Bestimmt nach der Molybdänmethode % P_2O_5	Bestimmt nach der direkten Methode % P_2O_5	Bestimmt nach der Molybdänmethode % P_2O_5
1	9,70	9,73	9,87	9,69
2	12,19	12,42	12,21	12,39
3	13,31	13,44	13,28	13,39
4	12,11	12,41	12,67	12,26
5	10,50	10,88	10,84	10,83
6	13,11	13,31	13,18	13,40
7	10,98	11,10	11,10	11,20
8	16,67	16,72	16,84	16,81
9	16,27	16,33	16,19	16,26
10	16,26	16,91	17,37	17,09
Mittel:	13,11	13,33	13,36	13,33

Tabelle 11.

Herkunft der Thomasmehle	Der Rotierapparat machte **25** Umdrehungen in der Minute.		Der Rotierapparat machte **45** Umdrehungen in der Minute.	
	Bestimmt nach der direkten Methode % P_2O_5	Bestimmt nach der Molybdänmethode % P_2O_5	Bestimmt nach der direkten Methode % P_2O_5	Bestimmt nach der Molybdänmethode % P_2O_5
Thomasschlacken-Mühle Rombach	15,30	15,41	15,41	15,49
Oberschlesische Thomasphosphatwerke Friedenshütte	13,07	12,84	12,62	12,69
Eisen- und Stahlwerk Hoesch-Dortmund . .	15,64	15,72	15,54	15,46
Aktien-Glashütte St. Ingbert	17,68	17,74	17,52	17,36
Chem. Werke, vorm. H. u. E. Albert, Neunkirchen . .	18,46	18,59	18,47	18,38
Thomasschlacken - Mahlwerk Malstatt-Burbach	16,17	16,29	16,20	16,27
Thomasschlacken - Mahlwerk Vöiklingen a. d. Saar	16,32	16,59	16,44	16,49
Thomasschlacken - Mahlwerk Hoerde . . .	14,66	14,75	14,56	14,59
Thomasschlacken - Mahlwerk Düdelingen .	18,72	18,46	18,65	18,50
Thomasschlacken - Mahlwerk Diedenhofen-Lothr.	13,68	13,56	13,47	13,49
Mittel:	**15,97**	**15,98**	**15,89**	**15,87**

Bei den Versuchen der Tabelle 9 wurde im Mittel von 10 Thomasmehlen erhalten:

bei 30 Umdrehungen in der Minute **15,62 %**,
„ 40 „ „ „ „ **15,48 %**.

Bei den Versuchen der Tabelle 10 wurde im Mittel von weiteren 10 Thomasmehlen erhalten:

bei 25 Umdrehungen in der Minute **13,22 %**,
„ 45 „ „ „ „ **13,34 %**.

Bei den Versuchen der Tabelle 11 wurde im Mittel von weiteren 10 Thomasmehlen, die aus 10 verschiedenen Werken bezogen waren, erhalten:

bei 25 Umdrehungen in der Minute **15,98 %**,
„ 45 „ „ „ „ **15,88 %**.

Hieraus ersieht man die Bestätigung unserer früheren Ergebnisse.

Daß die in den Laboratorien I. und II. gemachten unglaublich großen Fehler durch zu langsame Bewegung des Rotierapparates (25 Umdrehungen anstatt der vorgeschriebenen 30) hervorgerufen sein sollen, ist **unrichtig.** Man wird niemals in der Lage sein, mir ein Thomasmehl vorzuführen, welches auch nur **annähernd** sich so verhält, wie die im Laboratorium II. untersuchten fünf Proben sich verhalten haben sollen.

3. Wie groß ist der Fehler, der entstehen kann, wenn die Behandlung mit dem Rotierapparat die vorgeschriebene Zeit von 30 Minuten überschreitet?

Die Tabelle 12 gibt über diese Frage Aufschluß. Bei der Untersuchung von 20 verschiedenen Thomasmehlen wurde einerseits die vorgeschriebene Rotierdauer von genau 30 Minuten eingehalten, während andrerseits dieselbe um 15 Minuten überschritten wurde.

Tabelle 12.

Nummer des Thomasmehls	Die Mischung aus 5 g Thomasmehl und 500 ccm 2 %iger Zitronensäure wurde 30 Minuten lang im Rotierapparat bewegt, dann abfiltriert, sofort ausgefällt und ergab: % P_2O_5	45 Minuten lang im Rotierapparat bewegt, dann abfiltriert, sofort ausgefällt und ergab: % P_2O_5
1	15,54	15,55
2	12,74	12,84
3	15,60	15,45
4	17,38	18,01
5	18,24	18,33
6	16,27	16,53
7	16,59	16,56
8	14,60	14,97
9	18,38	18,45
10	13,72	13,49
11	13,59	13,66
12	16,86	17,46
13	17,25	17,54
14	15,05	15,26
15	14,75	15,36
16	13,97	13,95
17	15,00	15,17
18	14,46	14,79
19	14,75	14,99
20	17,00	17,08
Mittel:	**15,59**	**15,77**

Bei den 20 Analysen fanden wir in 17 Fällen nur geringe Differenz; in drei Fällen ein Mehr von je 0,6% Phosphorsäure, wenn die Rotierdauer um 15 Minuten verlängert war, während im Mittel aller 20 Thomasmehle erhalten wurde:

bei einer Rotierdauer von 30 Minuten **15,59** %,
" " " " 45 " **15,77** %.

Wenn man also die vorgeschriebene Rotierdauer um wenige Minuten überschreitet, so ist der Fehler, der dadurch entstehen kann, nur sehr gering.

4. Wie groß ist der Fehler, der entstehen kann, wenn der zitronensaure Auszug nicht sofort vom ungelösten Rückstand abfiltriert wird?

Über diese Frage haben wir Versuche mit 20 verschiedenen Thomasmehlen ausgeführt, die in der Tabelle 13 zusammengestellt sind.

Tabelle 13.

Nummer des Thomasmehls	5 g Thomasmehl wurden mit 500 ccm 2% iger Zitronensäure 30 Minuten lang im Rotierapparat bewegt, dann wurde abfiltriert, sofort ausgefällt und dabei erhalten: % P_2O_5	30 Minuten lang im Rotierapparat bewegt, dann ½ Stunde stehen gelassen, abfiltriert, sofort ausgefällt und dabei erhalten: % P_2O_5
1	15,54	15,41
2	12,74	12,62
3	15,60	15,63
4	17,38	17,92
5	18,24	18,51
6	16,27	16,18
7	16,59	16,55
8	14,60	14,68
9	18,38	18,69
10	13,72	13,50
11	13,59	13,66
12	16,86	17,13
13	17,25	17,36
14	15,05	15,08
15	14,75	15,18
16	13,97	13,99
17	15,00	14,89
18	14,46	14,64
19	14,75	15,18
20	17,00	17,31
Mittel:	**15,59**	**15,71**

Unter den 20 Analysen findet sich in 17 Fällen keine beachtenswerte Differenz; in nur drei Fällen weichen die Resultate um 0,43% und 0,54% voneinander ab. Im Mittel der 20 verschiedenen Thomasmehle wurde erhalten:

wenn sogleich abfiltriert wurde . . . . **15,59** %,
wenn erst nach ½ stündigem Stehen abfiltriert wurde **15,71** %.

5. Wie groß ist der Fehler, der entstehen kann, wenn man den abfiltrierten zitronensauren Auszug nicht sofort mit Magnesiamixtur fällt?

Über diese Frage habe ich vor einigen Jahren eingehend berichtet und Ergebnisse angeführt, welche gezeigt haben, daß man nach der Molybdänmethode auch in älteren Auszügen, nach der

direkten Fällungsmethode aber in der Regel nur dann richtige Resultate erhält, wenn der zitronensaure Auszug sofort, längstens nach einer Stunde, mit Magnesiamixtur gefällt wird. Auch von anderen Versuchsstationen ist dies inzwischen bestätigt worden, namentlich durch Untersuchungen von Gerlach und Halenke. Ich brauche auf diese Frage daher nicht nochmals zurückzukommen. Nur mögen die in Tabelle 14 zusammengestellten Ergebnisse noch bestätigen, daß ein Stehenlassen des zitronensauren Auszugs bis zu einer Stunde keinen Einfluß auf das Resultat hat. Im Mittel der 20 verschiedenen Thomasmehle wurde gefunden, daß der sofort gefällte Auszug **15,59**% und der nach einer Stunde gefällte **15,54**% Phosphorsäure ergab.

Tabelle 14.

Nummer des Thomasmehls	Der zitronensaure Auszug wurde nach erfolgter Filtration sofort mit Magnesiamischung versetzt, dann sogleich ausgerührt und ergab: % P_2O_5	Der zitronensaure Auszug blieb nach erfolgter Filtration genau 1 Stunde stehen, wurde dann mit zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt, sofort ausgerührt und ergab: % P_2O_5
1	15,54	15,33
2	12,74	12,79
3	15,60	15,50
4	17,28	17,46
5	18,24	18,46
6	16,27	16,22
7	16,59	16,87
8	14,60	14,62
9	18,38	18,46
10	13,72	13,75
11	13,59	13,29
12	16,86	16,89
13	17,25	17,09
14	15,05	15,02
15	14,75	14,85
16	13,97	13,71
17	15,00	14,64
18	14,46	14,28
19	14,75	14,44
20	17,00	17,05
Mittel:	**15,59**	**15,54**

6. Macht es einen Unterschied, ob man den zitronensauren Auszug zunächst mit alkalischer Zitratlösung und dann mit Magnesiamischung oder aber mit einem Gemenge beider Lösungen, also mit sogenannter zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt?

Unsere Versuche haben — wie ich dies in der «Chemikerzeitung», 1897, No. 87, und auf der 10. Hauptversammlung des Verbandes zu Harzburg dargelegt habe — ergeben, daß Zitratauszüge, die aus sehr kieselsäurereichen Thomasmehlen gewonnen waren, besonders dann, wenn sie nicht sofort, sondern erst nach einer oder mehreren Stunden gefällt wurden, schon nach Zusatz von alkalischer Zitratlösung sehr schnell — mitunter sofort — eine Ausscheidung von Kieselsäure erkennen ließen. Diese Ausscheidung unterblieb dagegen, wenn nicht zuerst die alkalische Zitratlösung und dann die Magnesiamixtur, sondern das Gemenge beider, die sogenannte zitrathaltige Magnesiamixtur, wie ich sie allgemein empfohlen habe, zugefügt wurde. Um zu zeigen, wie groß der Unterschied sein kann, wenn ausnehmend kieselsäurereiche Thomasmehle vorliegen, und der zitronensaure Auszug nicht frisch, sondern erst nach mehreren Stunden ausgefällt wird, mögen aus unsern neueren Versuchen die folgenden hier angeführt werden:

Bei Zusatz von zitrathaltiger Magnesiamixtur wurde erhalten	Bei getrenntem Zusatz von alkalischer Zitratlösung und Magnesiamischung wurde erhalten
%	%
17,20	20,78
17,56	19,38
18,42	21,04
17,76	19,98.

Man sieht: die Neigung der Kieselsäure, sich nach Zusatz von alkalischer Zitratlösung flockig abzuscheiden, ist erheblich geringer oder sie verschwindet auch ganz, sobald die Phosphorsäure ausgefällt ist.

7. Ist es notwendig, daß nach erfolgtem Zusatz von zitrathaltiger Magnesiamischung sofort ausgerührt wird?

Diese Frage scheint auf den ersten Blick unwichtig zu sein. Aber sie ist — wie ich weiter unten zeigen werde — eine der

allerwichtigsten. Ich führe zunächst die in der Tabelle 15 zusammengestellten Versuche an, die mit einem ausnehmend kieselsäurereichen Thomasmehl ausgeführt wurden.

Tabelle 15.

Der zitronensaure Auszug wurde nach erfolgtem Abfiltrieren mit zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt	50 ccm des zitronensauren Auszuges wurden unter den Rührapparat gebracht. Nachdem dieser in Gang gesetzt war, wurden 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung zugesetzt und 20 Minuten lang ausgerührt. Dabei wurde gefunden % P_2O_5	50 ccm des zitronensauren Auszuges wurden mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt, 3 Minuten stehen gelassen und dann ausgerührt. Dabei wurde gefunden % P_2O_5
1. sofort	17,12	18,45
2. nach 10 Minuten	17,02	18,76
3. „ 20 „	16,95	18,58
4. „ 30 „	17,04	18,81
5. „ 40 „	16,99	18,68
6. „ 50 „	16,99	18,94
7. „ 60 „	17,07	19,12

Man ersieht aus diesen Ergebnissen das Folgende:

Wenn nach Zusatz von Magnesiamischung drei Minuten verstrichen, ehe man die Mischung in den Rührapparat brachte, so wurde ein um 1,33% höheres Resultat gefunden, als wenn man nach erfolgtem Zusatz von Magnesiamischung sofort ausrührte, und es wurde die Differenz um so größer, je älter der zitronensaure Auszug war. Bei dem 60 Minuten alten Auszug war die Differenz auf 2,05% gestiegen, während das Alter des Auszugs keinen Einfluß hatte, wenn sofort nach dem Magnesiazusatz ausgerührt wurde. Auch die Tabelle 16 zeigt ähnliche Verhältnisse.

Tabelle 16.

Nummer des Thomasmehls	50 ccm des zitronensauren Auszuges wurden unter den Rührapparat gebracht. Nachdem dieser in Gang gesetzt war, wurden 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung zugesetzt und 20 Minuten lang ausgerührt. Dabei wurde gefunden % P_2O_5	50 ccm des zitronensauren Auszuges wurden mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt, 5 Minuten stehen gelassen und dann ausgerührt. Dabei wurde gefunden % P_2O_5
1	16,87	20,55
2	19,15	20,50
3	17,55	19,30
4	17,89	20,07
5	8,96	9,41
6	9,09	9,40
7	20,74	23,73
8	6,27	9,16

Ganz andere Ergebnisse weist die Tabelle 17 auf.

Es wurden 90 verschiedene Thomasmehle, deren Kieselsäuregehalt normal war, wie folgt untersucht.

I. 50 ccm des zitronensauren Auszugs wurden unter den Rührapparat gebracht; nachdem dieser in Gang gesetzt war, wurden 50 ccm zitrathaltige Magnesiamischung zugesetzt und 20 Minuten lang ausgerührt.

II. 50 ccm des zitronensauren Auszugs wurden mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt, 5 Minuten lang stehen gelassen und dann ausgerührt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17.

I.	II.	I.	II.	I.	II.
% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5
17,31	17,15	18,10	18,02	17,05	17,00
16,38	16,08	16,49	16,52	15,31	15,28
15,46	15,23	17,41	17,15	12,67	12,93
16,13	15,90	16,82	16,74	14,49	14,54
12,29	12,29	15,05	14,97	16,51	16,54
16,71	16,59	17,31	17,15	18,25	17,97
16,84	16,69	17,02	17,25	15,82	16,05
14,28	14,08	13,39	13,18	13,36	13,62
14,75	14,59	12,34	12,53	15,36	15,56
16,05	15,85	12,03	12,21	11,52	11,34
14,61	14,62	13,49	13,67	13,57	13,57
17,00	17,25	14,63	14,87	14,87	15,05

I.	II.	I.	II.	I.	II.
% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5
17,74	17,89	16,97	16,79	17,05	16,97
14,23	14,23	16,31	16,20	15,51	15,46
11,19	10,98	15,62	15,50	14,64	14,62
14,36	14,23	16,15	16,08	14,36	14,20
13,90	13,64	17,59	17,46	15,77	15,67
13,11	13,20	13,82	13,85	15,02	14,89
14,49	14,39	12,98	12,93	15,74	15,55
15,90	15,95	13,39	13,13	14,82	15,00
14,90	14,69	9,88	10,00	15,10	15,10
13,36	13,31	13,13	13,20	16,05	15,89
14,44	14,29	14,85	14,72	13,57	13,62
16,20	16,08	13,67	13,50	18,30	18,23
17,05	16,77	14,28	14,32	12,98	13,18
15,69	15,51	12,16	12,01	17,95	17,69
15,56	15,74	17,41	17,28	10,24	10,32
15,72	15,85	16,72	16,51	15,72	15,80
15,10	15,26	17,22	17,00	13,90	13,67
17,25	17,22	17,23	17,10	15,23	15,33
15,54	**15,49**	**15,04**	**15,01**	**14,83**	**14,76**

Man sieht, daß es bei diesen 90 Thomasmehlen von normalem Kieselsäuregehalt ganz gleichgültig war, ob man die Magnesiamischung während des Ausrührens zufließen ließ, oder ob man sie der Phosphatlösung zusetzte, 5 Minuten wartete und dann die Mischung unter den Rührapparat brachte. Die nach dem Verfahren I. erhaltenen Zahlen decken sich sehr gut mit den nach Verfahren II. erhaltenen und das Plus liegt bald auf der einen, bald auf der andern Seite. Im Mittel von je 30 Proben wurde das Folgende erhalten:

	Nach Methode I.	Nach Methode II.
Erste Folge von 30 Proben	15,54 %	15,49 %
Zweite Folge „ 30 „	15,04 %	15,01 %
Dritte Folge „ 30 „	14,83 %	14,76 %
Gesamtmittel:	15,14 %	15,09 %

Von welcher Bedeutung die hier mitgeteilten Ergebnisse sind, werde ich weiter unten zeigen.

8. Ist es von Einfluß, wenn während des Ausrührens des Magnesianiederschlags die Temperatur der Mischung sich dermaßen ändert, daß sie von der Normaltemperatur (17,5 Grad C.) erheblich abweicht?

Die Tabelle 18 gibt hierüber Aufschluß.

Tabelle 18.

Die Ausfällung des Zitronensäureauszuges geschah	50 ccm des Zitronensäureauszuges wurden in ein Becherglas gebracht, dieses in ein unter dem Rührapparat angebrachtes Wasserbad von konstant **10° C.**	**17,5° C.**	**27° C.** gestellt, mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt und 30 Minuten ausgerührt. Dabei wurde im Mittel zweier Parallelbestimmungen erhalten:
	% zitronensäurelösliche P_2O_5	% zitronensäurelösliche P_2O_5	% zitronensäurelösliche P_2O_5
1. sofort nach der Filtration .	16,96	16,82	18,06
2. 1/2 Stunde nach der Filtration	17,08	17,07	18,85
3. 1 " " " "	17,32	17,33	18,91
4. 1 1/2 " " " "	17,34	17,61	18,50
5. 2 " " " "	17,72	17,47	—
6. 2 1/2 " " " "	17,43	17,48	19,20
7. 3 " " " "	17,43	17,38	19,60

Diese Versuchsreihe wurde mit einem kieselsäurereichen Thomasmehl ausgeführt und ergab, wie man aus der Tabelle 18 ersieht, das Folgende: Wenn die in den Rührapparat gebrachte Mischung durch Einstellen in ein Wasserbad auf 10° C. gekühlt und während des Ausrührens auf dieser Temperatur konstant erhalten wurde, so erhielten wir kein anderes Resultat, als wenn die Mischung eine Temperatur von 17,5° C. behielt, und es war gleichgültig, ob die Bestimmung in dem ganz frischen zitronensauren Auszug oder in dem 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 oder 3 Stunden alten vorgenommen wurde. Im Mittel dieser Bestimmungen wurde

bei 10 Grad C. 17,33 % Phosphorsäure,
" 17 1/2 " " 17,31 % "

erhalten.

Anders aber, wenn sich die Mischung während des Ausrührens auf 27° C. erwärmte. Der Befund stieg infolge von Kieselsäureabscheidung schon in dem ganz frischen Auszug von 16,89 auf 18,06%, und diese Differenz — also die Kieselsäureabscheidung — nahm zu mit dem Alter des zitronensauren Auszugs, so daß in dem 3 Stunden alten Auszug

bei 17 1/2 Grad C. ein Gehalt von 17,38 %,
„ 27 „ „ „ „ „ 19,60 %
Phosphorsäure gefunden wurde.

Auch die in Tabelle 19 zusammengestellten Versuche bestätigen dies.

Tabelle 19.

Nummer des Thomasmehls	50 ccm des Zitronensäureauszuges wurden in ein Becherglas gebracht, dieses in ein unter dem Rührapparat angebrachtes Wasserbad von konstant	
	15° C.	**23° C.**
	gestellt, mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt und 30 Minuten ausgerührt. Dabei wurde im Mittel zweier Parallelbestimmungen erhalten:	
	% zitronensäurelösliche P_2O_5	% zitronensäurelösliche P_2O_5
1	16,87	19,15
2	17,55	17,89
3	17,20	18,42
4	8,06	8,99

Man sieht, daß die Abscheidung von Kieselsäure durch Erwärmen der Mischung befördert wird, daß aber eine Temperaturverminderung keinen Einfluß auf das Resultat hat.

Um alle Umstände, die der Abscheidung von Kieselsäure Vorschub leisten, bei der Analyse möglichst auszuschließen, ist es daher notwendig, dem Rührapparat ein Wasserbad einzufügen, welches mit der Wasserleitung verbunden ist und den Inhalt der Bechergläser vor zu starker Erwärmung schützt, wenn im Sommer die Zimmertemperatur allzusehr gestiegen ist.*)

*) An dieser Stelle mag der folgende Punkt berührt werden. In der mehrfach zitierten Kundgebung des Vorstandes und Düngemittelausschusses des Verbandes vom 15. Dezember 1902 hat man alle möglichen Gründe hervorgesucht, um die auf Seite 50 mitgeteilte ausnehmend große Differenz, welche die von mir angestellte Enquete unter den 16 Versuchsstationen aufgewiesen hat, als «gänzlich belanglos» hinzustellen. Es hätte bei Einsendung der Probe gesagt werden müssen, daß es sich um eine «Schiedsanalyse» handle, es hätte eine größere Menge der Probe eingesandt werden müssen, und vor allem hätte man nicht eine Thomasmehlprobe von so ungewöhnlichen Eigenschaften wählen dürfen. Man behauptet, daß es sich um eine «Vexierprobe» gehandelt habe, wie sie schlimmer gar nicht gedacht werden könne.

9. Ist es notwendig, daß man den Magnesianiederschlag genau 30 Minuten lang ausrührt?

Die in den Tabellen 20, 21 und 22 zusammengestellten Versuche geben hierüber Aufschluß. Bei der Untersuchung von 33 verschiedenen Thomasmehlen (Tabelle 20) wurde einerseits 30 Mi-

---

«Wenn je ein Zweifel darüber bestehen sollte», schreibt man, «daß dies Thomasmehl zur Zeit der Veranstaltung der Enquete weiteren Kreisen gänzlich unbekannte Eigenschaften besaß, so wird dieser Zweifel durch die Entdeckung gelöst, daß es Thomasmehle mit zurückgehender (zitronensäure-) löslicher Phosphorsäure recte Kieselsäure gibt und daß das Enquete-Thomasmehl der erste Repräsentant dieser merkwürdigen Gattung ist.» Die Priorität dieser Entdeckung hat die Versuchsstation München. Man will gefunden haben, daß das Thomasmehl, welches bei der Übersendung ohne vorherige Abscheidung der Kieselsäure reichlich 20% lösliche Phosphorsäure, nach Abscheidung der Kieselsäure 17% ergab, nach viermonatiger Aufbewahrung seine «interessanten Eigenschaften» gänzlich verloren hatte, denn die Untersuchung ergab jetzt nur noch zirka 17% Phosphorsäure, gleichgültig, ob die Kieselsäure zuvor abgeschieden wurde oder nicht, und gleichgültig, ob man mit Molybdän oder direkt fällte.

Nun wird aber die Vexiererei der Probe noch viel schlimmer und die Sache noch viel interessanter! Die «Vexierprobe» hat nämlich, den allerneuesten Forschungen zufolge, nach jetzt weiterer mehrmonatiger Aufbewahrung ihre interessanten Eigenschaften zurückgewonnen! Sie gibt z. Zt. wieder um 3—4% zu hohe Resultate nach der Verbandsmethode.

Ja, wenn man doch die Methode, die man ohne jede Einschränkung als maßgebend bei Schiedsanalysen bestimmt hat, etwas gründlicher studiert hätte! Man würde dann gefunden haben, daß — wie oben nachgewiesen — es viel ausmacht, ob die Lösung beim Ausrühren sich erwärmt oder nicht, ob man schnell oder langsam ausrührt, ob man während des Rührens das Fällungsmittel zusetzt oder erst nach Zusatz des Fällungsmittels den Rührapparat in Gang bringt, und man würde dann vielleicht auch daran gedacht haben, daß in der Zeit vom 7. bis 16. Juli 1902, als die erste Untersuchung der Probe ausgeführt wurde, es ausnehmend heiß war — die Maximaltemperatur betrug während dieser Zeit in Darmstadt 27 bis 31° C. im Schatten —, und daß andrerseits in der Zeit vom 17. bis 22. November, als die zweite Untersuchung ausgeführt wurde, es recht kalt war; die Minimaltemperatur betrug während dieser Zeit in Darmstadt — 6 bis — 10° C. Ich empfehle, wenn mal ein recht heißer Julitag da ist, in mein Laboratorium zu kommen. Ich bin dann bereit, zu zeigen, wie die «interessanten Eigenschaften» der «Vexierprobe» zurückgekehrt sind, es mithin Thomasmehle gibt, die je nach der Jahreszeit bald «zurückgehen» in ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure bezw. Kieselsäure, bald wieder vorwärts gehen!

nuten lang, andrerseits nur 10 Minuten lang gerührt und dann 20 Minuten lang stehen gelassen. Die Einzelergebnisse fielen in beiden Fällen gleich aus, und im Mittel der 33 Thomasmehle wurde erhalten:

bei 10 Minuten langem Rühren **14,25 %.**
„ 30 „ „ „ **14,23 %.**

Tabelle 20.

Nummer des Thomasmehls	50 ccm des Zitronensäureauszuges wurden mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamischung versetzt und	
	10 Minuten ausgerührt % P_2O_5	30 Minuten ausgerührt % P_2O_5
1	15,92	15,92
2	16,23	16,31
3	15,45	15,49
4	9,26	9,26
5	9,13	9,09
6	10,98	10,94
7	9,86	9,98
8	18,30	18,43
9	18,46	18,48
10	16,14	16,04
11	16,64	16,55
12	8,83	8,99
13	15,54	15,56
14	14,65	14,49
15	14,56	14,49
16	15,03	14,87
17	17,74	17,84
18	13,09	13,31
19	12,83	12,70
20	12,77	12,93
21	17,83	17,66
22	8,77	8,78
23	17,71	17,56
24	17,47	17,48
25	14,16	13,93
26	14,16	14,26
27	14,24	14,26
28	17,93	17,84
29	14,45	14,34
30	14,76	14,75
31	9,70	9,52
32	12,03	12,03
33	15,59	15,44
Mittel:	**14,25**	**14,23**

Tabelle 21.

No.	Herkunft der Thomasmehle.	Direkte Methode. 50 ccm Auszug mit 50 ccm zitrathaltiger Magnesiamixtur versetzt. 10 Minuten im Rührapparat ausgerührt % P_2O_5	30 Minuten im Rührapparat ausgerührt % P_2O_5	Molybdänmethode. % P_2O_5
1	Thomasschlackenmühle Rombach	15,21 15,39	15,63 15,44	15,27 15,31
2	Oberschlesische Thomasphosphat-Werke Friedenshütte	12,65	12,62	12,70
3	Eisen- und Stahlwerke Hoesch-Dortmund	15,66 15,62	15,89 16,04	15,66 15,51
4	Aktien-Glashütte St. Ingbert	17,79	17,84	17,60
5	Chem. Werke, vorm. H. u. E. Albert, Neunkirchen	18,55 18,37	18,43 18,36	18,25 18,12
6	Thomasschlacken-Mahlwerk Malstatt-Burbach	16,17	16,43	16,22
7	Thomasschlacken-Mahlwerk Völklingen a. d. Saar	16,64	16,82	16,59
8	Thomasschlacken-Mahlwerk Hoerde	14,75	14,82	14,64
9	Thomasschlacken-Mahlwerk Düdelingen	18,61 18,76	18,71 18,71	18,61 18,50
10	Thomasschlacken-Mühle Diedenhofen-Lothringen	13,70	13,80	13,53
11	Thomasschlacken-Mühlen Differdingen	13,71	13,66	13,70
12	Thomasschlacken-Mühle Kneuttingen	17,05	17,14	17,12
13	Thomasschlacken-Mahlwerke Dillingen	17,31	17,33	17,15
14	Moulins A. Scories Thomas Villerupt	15,09 15,23	15,35 15,36	15,46 15,17
15	Joseph Lejeune chimiste Ougrée	14,61	14,81	14,69
16	Werk Ruhrort	13,93	13,82	13,89
17	Marchienne Au Pont	15,07 15,02	14,95 15,02	14,71 14,74
18	Marchienne Au Pont	14,47	14,45	14,40
19	Thomasschlacken-Mahlwerke Oberhausen	14,75	14,57	14,57
20	Rote Erde	17,02 17,17	17,24 17,10	16,97 16,96
	Mittel:	15,87	15,94	15,78

Auch die Tabelle 21 zeigt dasselbe. Bei dieser wurden Thomasmehle, die wir aus 20 verschiedenen Werken bezogen hatten, in gleicher Weise untersucht, und es ergab sich, daß auch hier keine Differenz entstand. Im Mittel der 33 Thomasmehle wurde gefunden:

bei 10 Minuten langem Rühren **15,87 %**,
„ 30 „ „ „ **15,94 %**.

Daneben wurden sämtliche Proben nach der Molybdänmethode bestimmt und dabei im Mittel aller Proben ein Gehalt von **15,78 %** festgestellt. Die Ergebnisse waren also im Mittel alle gleich.

Endlich sind noch die in Tabelle 22 zusammengestellten Versuche anzuführen.

Tabelle 22.

Nummer des Thomasmehls	Der Magnesianiederschlag wurde im Rührapparat	
	5 Minuten lang ausgerührt und nach weiteren 25 Minuten abfiltriert, wobei erhalten wurde % P_2O_5	30 Minuten lang ausgerührt und dann abfiltriert, wobei erhalten wurde % P_2O_5
1	14,03	14,49
2	16,84	17,22
3	16,94	17,18
4	15,96	16,18
5	7,50	7,66
6	19,16	19,20
7	18,91	19,17
8	16,08	16,05
9	16,00	15,90
10	12,31	12,08
11	18,21	18,20
12	14,28	14,36
13	14,11	14,18
14	14,67	14,52
15	15,20	15,39
16	14,05	14,28
17	9,70	9,91
18	14,36	14,41
19	14,53	14,97
Mittel:	**14,89**	**15,02**

Hier wurde bei 19 verschiedenen Thomasmehlen einerseits 30 Minuten lang, andrerseits nur 5 Minuten lang gerührt und dann 25 Minuten stehen gelassen. Man sieht, daß auch hier in nur

zwei Fällen ein Mehr von 0,44% und 0,46% Phosphorsäure durch 30 Minuten langes Rühren erhalten wurde. In den übrigen Fällen war die Differenz sehr gering, und im Mittel aller 19 Proben betrug sie nicht mehr als 0,13%.

10. Übt der schnellere oder langsamere Gang des Rührapparats einen Einfluß auf das Resultat?

Ich habe oben unter 7 gezeigt, daß nach erfolgtem Zusatz von Magnesiamischung sofort ausgerührt werden oder, besser noch, daß die Magnesiamischung in die durch den Rührapparat bereits in Bewegung gebrachte Lösung gegossen werden muß, um einer Verunreinigung des Niederschlags mit Kieselsäure zu entgehen. Ist aber dies der Fall, so ist von vornherein anzunehmen, daß auch der schnellere oder langsamere Gang des Rührapparats von Einfluß sein muß, denn je langsamer gerührt wird, um so langsamer fällt die Phosphorsäure aus; je langsamer aber die Phosphorsäure ausfällt, um so leichter wird der Niederschlag mit Kieselsäure verunreinigt.

Daß dies zutrifft, zeigen die folgenden Beispiele.

Thomasmehl No. 1 ergab:

bei schnellem Ausrühren (250—300 Umdrehungen in der Minute) . . . . 17,36% Phosphorsäure;
bei langsamem Ausrühren (100—150 Umdrehungen in der Minute) . . . . 18,46% Phosphorsäure.

Thomasmehl No. 2 ergab:

bei schnellem Ausrühren (250—300 Umdrehungen in der Minute) . . . . 19,56% Phosphorsäure;
bei langsamem Ausrühren (100—150 Umdrehungen in der Minute) . . . . 22,12% Phosphorsäure.

Diese Versuche wurden mit zwei ausnehmend kieselsäurereichen böhmischen Thomasmehlen ausgeführt. Man sieht, daß bei langsamem Gang des Rührapparates mit Kieselsäure stark verunreinigte Niederschläge erhalten wurden.

11. Muß der ausgerührte Magnesianiederschlag sofort abfiltriert werden?

In meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle etc.» habe ich angegeben, daß es nicht viel ausmacht, ob man den Nieder-

schlag sogleich oder erst nach 1 oder 2 Stunden abfiltriert. Unsere inzwischen gesammelten Erfahrungen haben dies bestätigt. Wir haben gefunden, daß selbst ein 5stündiges Stehenlassen in normalen Fällen keine Änderung im Ergebnis hervorruft. Nur in Ausnahmefällen — und zwar nur bei der Untersuchung von Thomasmehlen, die infolge ausnehmend hohen Kieselsäuregehaltes überhaupt nicht nach der direkten Fällungsmethode untersucht werden konnten, weil sie ein viel zu hohes Resultat ergaben — haben wir gefunden, daß, wenn man erst nach 5 Stunden abfiltrierte, das Resultat um 1—1,5% höher ausfiel, als wenn der Niederschlag sofort auf das Filter gebracht wurde.

12. Kann eine Vermehrung des Eisengehaltes im zitronensauren Thomasmehlauszuge die Abscheidung von Kieselsäure verhindern?

Es war uns erwünscht, bei den zur Prüfung der Methode von uns in Aussicht genommenen Arbeiten nicht nur Thomasmehle von geringem und andrerseits extrem hohem Kieselsäuregehalt, sondern auch solche von mittlerem Kieselsäuregehalt zu verwenden, und da uns Proben von gewünschter Zusammensetzung nicht gerade zur Hand waren, suchten wir solche durch Mischung herzustellen. Hierbei fanden wir das Folgende:

Vermengten wir ein Thomasmehl, welches so reich an Kieselsäure war, daß es bei Anwendung der direkten Fällungsmethode um zirka 3% zitronensäurelösliche Phosphorsäure mehr als nach der Molybdänmethode ergab, etwa zu gleichen Teilen mit einer kieselsäureärmeren, normal beschaffenen Probe, so erhielten wir eine Mischung, die nicht etwa — wie es der Rechnung nach zu erwarten war — nach direkter Methode um 1,5% Phosphorsäure zu viel ergab, sondern es zeigte sich, daß die Mischung ganz normale Eigenschaften besaß. Die direkte Methode lieferte genau das gleiche Resultat wie die Molybdänmethode, und der Niederschlag war frei von Kieselsäure. Wie war dies zu erklären? Wohl nicht anders, als daß das kieselsäurearme Thomasmehl einen Stoff enthalten mußte, welcher der Ausscheidung von Kieselsäure entgegenwirkt, einen Stoff, der in der kieselsäurereichen Probe fehlte oder in ungenügender Menge vorhanden war, von

dem aber das kieselsäurearme Mehl eine überschüssige Menge enthielt, so daß der Überschuß ausreichte, um auch der von uns hergestellten Mischung beider Mehle normale Eigenschaften zu verleihen. Durch Analyse stellten wir fest, daß der zitronensaure Auszug des kieselsäurereichen Mehls erheblich ärmer an Eisen und Tonerde war, als der aus dem kieselsäureärmeren gewonnene. Wir versuchten darauf, ob es gelingen könnte, durch Eisen- oder Tonerdesalze dem zitronensauren Auszug des kieselsäurereichen Thomasmehls die Neigung zu nehmen, nach Zusatz von zitrathaltiger Magnesiamixtur mit Kieselsäure verunreinigte Niederschläge entstehen zu lassen. Es gelang uns dies weniger gut durch Zusatz von Tonerdesalzen, besser dagegen, aber noch nicht befriedigend, durch Zusatz von Eisenlösung.

Es ist bekannt, daß inzwischen Mats Weibull («Chemikerzeitung», 1902, No. 90) die gleiche Beobachtung bei der Untersuchung von Wiborgphosphat gemacht hat. Der zitronensaure Auszug dieses Phosphats war fast eisenfrei und ergab bei der direkten Fällung einen scheinbaren Gehalt von 29%, während der wirkliche Gehalt nur 21,3% betrug. Weibull wies nach, daß der zitronensaure Auszug nach der direkten Methode gefällt werden konnte, wenn er den auszufällenden 50 ccm desselben zuvor 0,1 g Eisen (Fe) in Form von Eisenchlorid zufügte. Der Niederschlag war dann frei von Kieselsäure und seine Menge entsprach dem tatsächlich vorhandenen Gehalt an Phosphorsäure.

Nach der oben erwähnten Publikation des Vorstandes und Düngemittelausschusses des Verbandes haben die Versuchsstationen München, Pommritz und Hildesheim die Angabe Weibulls geprüft. München und Pommritz haben weniger befriedigende, Hildesheim bessere Ergebnisse erhalten. In Pommritz hat man gefunden, daß bei der Untersuchung von drei sehr kieselsäurereichen und sehr eisenarmen «D.-K.»-Thomasmehlen*) nach der direkten Fällung Werte erhalten wurden, die mit denen der Molybdänmethode sich deckten, wenn auf je 50 ccm zitronensauren Auszug 0,2 g Eisen in Form von Eisenchlorid zugefügt wurden, während unter den gleichen Verhältnissen, also bei Zusatz von

*) Thomasmehle von der Gewerkschaft «Deutscher Kaiser» in Bruckhausen.

ebenfalls 0,2 g Eisen, bei einer dritten Probe um 1% Phosphorsäure zuviel gefunden wurde.

Die Versuchsstation München berichtet, daß nach dort ausgeführten Versuchen mit einem der «D.-K.»-Thomasmehle der Eisenchloridzusatz bis zu einem gewissen Grade günstig war, aber nicht vollständig das üble Verhalten solcher Thomasmehle bei der Untersuchung nach direkter Methode verhinderte. Es wurde bei der Untersuchung eines Thomasmehls das Folgende erhalten:

1) nach der Molybdänmethode unter Abscheidung von Kieselsäure bestimmt 16,58%;
2) nach der üblichen direkten Methode . . . 21,25%;
3) nach der direkten Methode unter Zusatz von 0,1 g Fe 18,18%;
4) nach der direkten Methode unter Zusatz von 0,2 g Fe . . . . 18,18%.

Also selbst bei Zusatz von doppelt soviel Eisenchloridlösung, als Weibull verwandt hatte, fand die Versuchsstation München noch ein um 1,6% zu hohes Resultat.

Auch O. Böttcher*) teilt mit, daß bei seinen Untersuchungen der Zusatz von Eisenchlorid nicht in allen Fällen genügt habe, kieselsäurefreie Niederschläge zu erhalten, denn bei mehreren Proben, die von der «Gewerkschaft Deutscher Kaiser» stammten, seien auch nach dem Zusatz von Eisenchlorid immer noch zu hohe Resultate gefunden worden.

Ich habe nun zu berichten, daß in unserm Laboratorium insbesondere R. Kunze sich mit der Prüfung dieser Frage beschäftigt hat. Als Ergebnis der von ihm ausgeführten Versuche stellte sich zunächst heraus, daß der Zusatz von Eisenchlorid oft allerlei unangenehme Nebenwirkungen ausübte. Die Niederschläge waren nicht immer vollkommen weiß, in manchen Fällen zeigten sie gelbe, sogar bräunliche, von einer Verunreinigung mit Eisen herrührende Färbung. Vermutlich hat auch die Versuchsstation Hildesheim diese Beobachtung gemacht, denn es wird in

*) «Chemikerzeitung», 1903, No. 22.

der oben angegebenen Mitteilung berichtet, daß man in Hildesheim bei Vermehrung des zitronensauren Zusatzes bessere Erfahrungen machte. Mitunter erhielten wir sogar eine schwärzliche Färbung des Magnesianiederschlags, die infolge einer Bildung von Schwefeleisen (der zitronensaure Auszug ist bekanntlich nicht immer frei von Schwefelwasserstoff) entstand. Wir konnten uns daher für den Eisenzusatz nicht recht erwärmen, bis es schließlich gelang, eine Modifikation des von Weibull vorgeschlagenen Verfahrens zu finden, die uns bis heute in allen vorgekommenen Fällen vollkommen befriedigende Ergebnisse geliefert hat. Bedingung ist dabei, daß nicht nur Eisen als Mittel zur Verhütung der Kieselsäureabscheidung angewandt wird, sondern zugleich auch die übrigen aus meinen obigen Darlegungen sich ergebenden Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden. Das Verfahren besteht in folgendem:

Man pipettiert 50 ccm des zitronensauren Auszugs in ein Becherglas, stellt dieses in den mit Kühlwasser von 12—18° C. beschickten Rührapparat und setzt denselben in lebhaften Gang (etwa 250—300 Umdrehungen in der Minute). Ist dies geschehen, so fügt man 50 ccm einer Eisen-Zitrat-Magnesiamischung zu, rührt 30 Minuten lang aus und filtriert.

Die Eisen-Zitrat-Magnesiamischung wird wie folgt bereitet:

200 g Zitronensäure werden in 20%igem Ammoniak gelöst und die Lösung wird mit 20%igem Ammoniak bis zu 1 *l* aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 1 *l* Magnesiamixtur versetzt und dieser Mischung werden 20 ccm einer 20%igen Eisenchlorürlösung zugefügt. Der beim Eingießen entstehende Eisenniederschlag löst sich beim Umschütteln der Mischung sofort wieder auf und die Lösung ist für den Gebrauch fertig.

Ich führe in der Tabelle 23 die Untersuchungen von 6 verschiedenen Thomasmehlen (teils aus böhmischen Werken, teils von der Gewerkschaft «Deutscher Kaiser» stammend) an, die sämtlich so reich an Kieselsäure waren, daß sie nach der in gewöhnlicher Art ausgeführten direkten Fällungsmethode um 1—4% zu hohe Zahlen lieferten.

Tabelle 23.

Nummer der Thomasmehle	Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure			
	nach der Molybdänmethode %	nach Naumanns Methode %	nach der neuen direkten Methode unter Anwendung von Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur %	nach der früher üblichen Art der direkten Fällung %
	16,69		16,92	
	16,72		16,69	
	16,69		16,77	
	16,72		16,92	
8056	16,72		16,82	
	16,67		16,82	
	16,77	16,84	16,74	19,23
	16,64	16,90	16,87	19,10
	16,70	**16,87**	**16,82**	**19,17**
	16,23		16,00	
	16,26		16,10	
	16,25		16,26	
	16,23		16,26	
4202	16,26		16,31	
	16,31		16,20	
	16,26	16,28	16,33	17,31
	16,26	16,28	16,36	17,20
	16,26	**16,28**	**16,23**	**17,26**
	19,53		19,66	
	19,48		19,69	
	19,51		19,71	
	19,48		19,69	
3750	19,46		19,51	
	19,40		19,51	
	19,40	19,76	19,56	23,22
	19,40	19,66	19,48	23,14
	19,46	**19,71**	**19,60**	**23,18**
	19,66		19,66	
	19,61		19,64	
	19,51		19,64	
	19,53		19,61	
5610	19,64		19,61	
	19,66		19,64	
	19,56	19,71	19,53	23,60
	19,58	19,76	19,46	23,71
	19,59	**19,74**	**19,60**	**23,66**

19

Nummer der Thomasmehle	Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure			
	nach der Molybdän-methode %	nach Naumanns Methode %	nach der neuen direkten Methode unter Anwendung von Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur %	nach der früher üblichen Art der direkten Fällung %
571	19,15 19,20 19,23 19,15 19,10 19,30 19,23 19,20	19,10 19,20	19,23 19,35 19,56 19,33 19,56 19,36 19,17 19,33	23,17 23,24
	19,20	**19,15**	**19,36**	**23,21**
434	18,15 18,23 18,18 18,02		18,18 18,28 18,23 18,02	
	18,15	**18,25**	**18,18**	**22,43**

Man sieht, daß die bei Verwendung der Eisen-Zitrat-Magnesiamischung nach oben angegebener Methode gewonnenen Zahlen mit den Ergebnissen der Molybdänmethode sowohl, als auch mit den bei der Naumannschen Methode*) erhaltenen sich decken. Man sieht ferner, daß die je 8 Parallelbestimmungen unter sich durchweg so gut übereinstimmen wie die bei der Molybdänmethode erhaltenen. Der Zusatz von Eisen beträgt bei dieser Methode nur 0,044 g Fe auf 50 ccm Zitratlösung. Er beträgt also noch nicht ganz den vierten Teil von der bei Versuchen in München und Pommritz angewandten Menge.

Um nun zu prüfen, ob auch bei den normal beschaffenen, also nicht ausnehmend kieselsäurereichen Thomasmehlen die Eisen-Zitrat-Magnesiamischung die gleichen Ergebnisse liefert wie die eisenfreie Mischung, haben wir 250 verschiedene Thomasmehle nach beiden Methoden untersucht. In der Tabelle 24 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

*) Diese Methode wurde genau nach den Naumannschen Angaben in der «Chemikerzeitung», No. 12, 1903, ausgeführt.

Tabelle 24.

Zitronensäurelösliche Phosphorsäure in Thomasmehlen von normalem Kieselsäuregehalt nach der direkten Fällungsmethode bestimmt. Die Bestimmungen I wurden mit Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur, die Bestimmungen II mit Zitrat-Magnesiamixtur, also ohne Eisenzusatz ausgeführt.

I %	II %	I %	II %	I %	II %	I %	II %	I %	II %
15,85	15,92	**13,70**	13,75	**15,03**	14,85	**14,13**	14,26	**17,08**	17,10
14,75	14,98	**13,52**	13,41	**15,56**	15,51	**10,73**	10,73	**16,31**	16,20
10,42	10,42	**14,80**	15,05	**14,98**	14,92	**15,08**	15,18	**14,92**	14,85
14,69	14,62	**14,05**	14,00	**16,20**	16,05	**14,67**	14,90	**14,31**	14,57
13,06	13,31	**14,62**	14,77	**12,77**	13,07	**13,31**	13,57	**17,87**	17,92
13,67	13,62	**14,28**	14,41	**15,56**	15,80	**17,36**	17,36	**16,92**	17,00
12,44	12,34	**14,69**	14,44	**15,18**	15,05	**12,67**	12,77	**12,39**	12,52
12,98	12,80	**11,32**	11,42	**15,51**	15,44	**12,77**	12,93	**12,42**	12,65
13,11	12,93	**18,23**	18,51	**16,69**	16,69	**16,23**	16,26	**12,57**	12,83
12,11	12,26	**13,36**	13,47	**14,44**	14,77	**15,74**	15,69	**12,03**	12,19
12,65	12,80	**15,10**	15,08	**15,67**	15,56	**16,36**	16,64	**12,47**	12,49
12,39	12,42	**15,03**	15,16	**16,09**	16,00	**15,87**	15,90	**14,87**	15,08
14,80	15,10	**15,36**	15,62	**18,18**	18,02	**17,28**	17,36	**16,79**	16,49
14,36	14,44	**13,72**	13,70	**14,82**	14,77	**17,41**	17,15	**13,33**	13,59
14,90	14,95	**13,57**	13,75	**17,41**	17,51	**18,25**	18,38	**14,64**	14,92
15,77	16,03	**16,00**	15,87	**14,64**	14,85	**16,00**	16,36	**15,03**	15,21
16,05	16,33	**14,64**	14,92	**16,90**	16,77	**16,92**	17,02	**13,54**	13,57
15,10	15,26	**14,44**	14,57	**13,85**	13,70	**16,15**	16,28	**13,44**	13,52
12,77	12,98	**17,64**	17,79	**17,87**	18,05	**15,51**	15,77	**15,05**	15,23
16,31	16,44	**13,08**	13,36	**16,41**	16,13	**9,45**	9,19	**16,68**	16,74
14,52	14,57	**15,86**	15,72	**13,52**	13,24	**13,00**	12,88	**17,43**	17,33
17,25	17,28	**16,51**	16,46	**13,93**	13,77	**13,00**	13,06	**12,62**	12,88
15,26	15,16	**11,19**	11,08	**13,98**	13,70	**13,05**	13,13	**17,20**	17,43
16,67	16,64	**15,33**	15,08	**13,06**	12,77	**13,25**	13,39	**16,74**	17,02
15,74	15,87	**16,77**	16,51	**18,89**	18,66	**13,18**	13,24	**16,74**	16,59
17,51	17,82	**17,84**	17,56	**15,33**	15,64	**12,29**	12,54	**16,49**	16,74
15,46	15,49	**15,39**	15,13	**14,77**	14,75	**13,24**	13,34	**13,11**	13,06
15,62	15,87	**13,21**	13,11	**13,18**	13,44	**12,54**	12,83	**12,44**	12,29
15,72	15,69	**12,88**	12,77	**14,46**	14,77	**14,92**	14,91	**15,49**	15,28
15,74	15,80	**14,41**	14,39	**14,21**	13,95	**9,75**	9,96	**14,82**	14,80
19,07	18,82	**15,85**	15,74	**16,77**	17,03	**13,17**	13,26	**15,72**	15,62
15,85	15,80	**17,56**	17,72	**16,51**	16,23	**13,97**	13,80	**15,85**	15,77
16,69	16,95	**12,34**	12,29	**16,28**	16,10	**14,87**	14,98	**11,01**	11,29
16,54	16,82	**16,56**	16,28	**13,64**	13,64	**14,52**	14,46	**15,87**	15,59
15,90	16,05	**15,51**	15,28	**14,92**	15,13	**12,19**	12,47	**14,26**	14,11
16,05	15,77	**16,44**	16,38	**17,51**	17,51	**13,39**	13,59	**14,30**	14,13
16,26	15,95	**18,41**	18,20	**13,03**	12,90	**11,75**	11,93	**18,51**	18,53
13,64	13,39	**15,82**	15,92	**12,85**	12,62	**13,13**	13,26	**15,97**	16,02
15,49	15,62	**14,34**	14,08	**14,75**	14,67	**16,54**	16,59	**14,52**	14,49
15,49	15,26	**14,39**	14,57	**14,85**	14,59	**16,08**	16,22	**14,08**	14,21
18,15	17,87	**18,10**	17,95	**16,87**	16,61	**14,77**	14,82	**13,26**	13,54
17,89	18,00	**15,39**	15,31	**16,10**	15,82	**11,37**	11,14	**16,54**	16,59
18,36	18,33	**16,42**	16,51	**14,82**	14,54	**13,29**	13,13	**14,11**	14,16

I %	II %	I %	II %	I %	II %	I %	II %	I %	II %
15,05	15,23	**16,20**	16,08	**13,85**	13,64	**15,16**	15,28	**13,82**	13,62
15,00	14,85	**15,85**	16,13	**14,52**	14,26	**14,79**	14,54	**17,23**	17,51
16,10	16,38	**12,90**	12,93	**15,00**	14,82	**12,65**	12,48	**14,46**	14,60
15,16	15,33	**13,67**	13,47	**15,92**	15,90	**12,72**	12,46	**14,78**	15,18
14,59	14,80	**18,00**	17,77	**10,85**	10,88	**13,36**	13,44	**16,92**	16,97
14,21	14,05	**14,59**	14,59	**16,36**	16,61	**8,93**	8,86	**14,80**	14,87
15,00	14,75	**14,05**	13,98	**16,33**	16,38	**9,09**	9,09	**15,97**	15,85
15,16	**15,20**	**15,06**	**15,04**	**15,22**	**15,16**	**13,92**	**13,98**	**14,95**	**15,01**

Aus diesen Untersuchungen von 250 verschiedenen Thomasmehlen ersieht man, daß

	bei Verwendung der Eisenzitrat-Magnesiamixtur im Mittel von je 50 Analysen	bei Verwendung der Zitrat-Magnesiamixtur ohne Eisenzusatz im Mittel von je 50 Analysen	
bei der ersten Folge	15,16 %	15,20 %	zitronen-
bei der zweiten Folge	15,06 %	15,04 %	säure-
bei der dritten Folge	15,22 %	15,16 %	lösliche
bei der vierten Folge	13,92 %	13,98 %	Phosphor-
bei der fünften Folge	14,95 %	15,01 %	säure

gefunden wurde. Im Mittel aller 250 Analysen wurde

bei Verwendung der Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur **14,86**%,
bei Verwendung der Zitrat-Magnesiamixtur ohne
Eisenzusatz **14,89**%

zitronensäurelösliche Phosphorsäure gefunden. Die Übereinstimmung beider Methoden ist also eine vollkommene. Wir haben damit den Beweis geliefert, daß bei der Untersuchung von Thomasmehlen normalen Kieselsäuregehaltes die Verwendung der Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur genau die gleichen Ergebnisse liefert, wie die Zitrat-Magnesiamixtur ohne Eisenzusatz. Eine Verunreinigung der Magnesianiederschläge mit Eisen findet nicht statt. Die Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur ist also allgemein anwendbar. Ist der Gehalt der Thomasmehle an Kieselsäure normal, so werden bei Verwendung dieser Mixtur die gleich sicheren und genauen Resultate erhalten wie bei Verwendung der eisenfreien Zitrat-Magnesiamixtur. Ist aber der Gehalt der Thomasmehle an Kieselsäure anormal hoch, so gibt die Verwendung der Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur richtige, mit den Ergebnissen der Molybdänmethode und denen der Naumannschen Methode sich hinreichend deckende Resultate,

während die Zitrat-Magnesiamixtur ohne Eisen in solchen Fällen unrichtige Zahlen liefert. Bedingung aber ist, daß zugleich alle übrigen von mir angegebenen und weiter unten nochmals zusammengestellten Vorsichtsmaßregeln sorgfältig beobachtet werden.

Wir haben bei diesen Untersuchungen gefunden, daß die nach der angegebenen Methode unter Anwendung der Eisen-Zitrat-Magnesiamischung erhaltenen Niederschläge niemals gelb oder bräunlich oder schwärzlich gefärbt waren, sie waren stets tadellos weiß, gut kristallinisch und filtrierten sich sehr schnell.

13. Kann man den aus sehr kieselsäurereichen Thomasmehlen gewonnenen zitronensauren Auszug ohne weiteres mit Molybdän fällen?

Hierüber gibt die Tabelle 25 Aufschluß. Eine Dinatriumphosphatlösung wurde einerseits ohne Kieselsäurezusatz, andrerseits nach Zusatz von mehr als dreimal soviel Kieselsäure (in Form von kieselsaurem Natron), als Phosphorsäure vorhanden war, nach der Molybdänmethode untersucht. Der Kieselsäurezusatz war ohne jeden Einfluß auf das Ergebnis, und es war gleichgültig, ob die Phosphatlösung 1 Stunde, 8 Stunden, 24 oder gar 48 Stunden nach Zusatz der Kieselsäurelösung gestanden hatte, bevor sie mit Molybdän gefällt wurde.

Tabelle 25.

Phosphorsäurebestimmungen in einer Lösung von 20 g reinstem Dinatriumphosphat in 1 Liter Wasser unter Zusatz von Kieselsäure.

25 ccm der Lösung ergaben:

Nummer des Thomasmehls	Durch Eindampfen und Glühen als $Na_4P_2O_7$ mg P_2O_5	Durch direkte Fällung mit Magnesiamixtur mg P_2O_5	Nach der Molybdänmethode. Niederschlag nach 1 Stunde filtriert. mg P_2O_5	Nach der Molybdänmethode. Je 25 ccm der Dinatriumphosphatlösung wurden 0,375 g SiO_2 in Form von kieselsaurem Natron beigefügt. Molybdänniederschlag filtriert nach			
				1 Stunde mg P_2O_5	8 Stunden mg P_2O_5	24 Stunden mg P_2O_5	48 Stunden mg P_2O_5
1	102,2	102,3	103,0	103,4	103,0	103,7	103,4
2	102,3	103,3	103,1	103,8	103,3	103,2	103,0
3	102,2	102,7	103,0	103,9	103,5	103,0	103,3
4	102,2	103,0	103,3	103,6	103,2	103,1	103,9
5	102,1	102,9	103,4	103,4	103,3	103,9	103,0
Mittel:	**102.2**	**102.8**	**103.2**	**103.6**	**103,3**	**103,4**	**103,3**

Auch bei der Untersuchung kieselsäurereicher Thomasmehle fanden wir bestätigt, daß selbst in 4 Stunden alten zitronensauren Auszügen nach der Molybdänmethode keine höheren Ergebnisse gefunden wurden als in dem frisch untersuchten, obgleich es sich um Thomasmehle handelte, die ganz ausnehmend reich an Kieselsäure waren und — wie man unten sieht — nach der direkten Fällungsmethode ein viel zu hohes Resultat ergaben. Die Ergebnisse waren die folgenden:

Tabelle 26.

Nummer des Thomasmehls	Nach der Molybdänmethode bestimmt		Nach der direkten Fällungsmethode bestimmt
	im frischen Auszug %	im 4 Stunden alten Auszug %	%
1	16,44	16,51	20,78
2	16,87	16,90	19,38
3	6,89	6,91	9,75
4	19,48	19,51	23,32

Ich verweise ferner auf die in der Tabelle 23 (Seite 86) zusammengestellten Ergebnisse. Im Mittel von 6 sehr kieselsäurereichen Thomasmehlen erhielten wir

nach der Molybdänmethode . . . . 18,23 %
„ „ Naumannschen Methode . . . . 18,33 %
„ „ direkten Methode:
a) bei Anwendung von Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur . . . . 18,30 %
b) bei Anwendung von Zitrat-Magnesiamixtur . . . . 21,49 %.

Auch die Ergebnisse der Tabelle 32 (Seite 97) mögen hier als Nachweis dienen.

14. Ist auf die Reinheit der Molybdänlösung ganz besonders acht zu geben?

Die Tabellen 27, 28 und 29 geben über diese Frage Aufschluß.

Tabelle 27.

Phosphorsäurebestimmungen in einer Lösung von reinstem Dinatriumphosphat.

25 ccm der Lösung ergaben:

Durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes	Durch direkte Fällung mit Magnesiamischung	Nach der Molybdänmethode bestimmt unter Verwendung von «Ammonium molybdaenicum puriss. pr. anal.»
mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5
64,0	64,1	64,3
63,9	64,6	64,1
64,3	64,3	64,0
64,2	64,8	63,9
63,9	64,1	64,3
—	64,3	64,4
—	64,3	64,6
—	64,3	64,3
—	64,2	64,5
—	63,7	64,3
—	63,4	64,2
—	63,7	64,3
—	63,9	63,9
—	63,8	64,0
—	63,7	63,5
—	63,6	64,1
—	63,7	63,9
—	63,6	64,0
—	63,7	64,1
—	64,0	63,6
—	63,9	64,3
—	64,0	64,5
—	64,2	64,2
—	64,2	64,4
—	64,1	64,5
—	63,9	64,0
—	—	64,6
—	—	64,4
Mittel: mg P_2O_5 **64,1**	**64,0**	**64,2**

Tabelle 28.

Phosphorsäurebestimmungen in einer Lösung von 25 g reinstem Dinatriumphosphat in 1 Liter Wasser.

25 ccm der Lösung ergaben:

Durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes	Durch direkte Fällung mit Magnesiamischung		Nach der Molybdänmethode bestimmt unter Verwendung von «Acidum molybdaenicum pur.»	
	Niederschlag auf dem Bunsenbrenner geglüht	Niederschlag auf dem Bunsenbrenner und darauf 2 Minuten im Rößlerschen Ofen geglüht	Niederschlag auf dem Bunsenbrenner geglüht	Niederschlag auf dem Bunsenbrenner und darauf 2 Minuten im Rößlerschen Ofen geglüht
mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5
123,5	125,0	124,0	126,4	125,5
123,5	125,3	124,2	126,3	124,6
123,5	125,2	124,6	126,2	124,7
123,6	125,2	124,2	125,9	125,3
124,0	124,2	123,5	126,2	125,7
124,0	125,1	124,6	127,4	125,9
123,4	125,1	125,6	126,9	125,8
—	125,1	125,0	126,2	125,7
—	125,3	123,6	126,1	125,1
—	125,5	123,7	126,4	125,4
—	125,3	124,6	126,7	125,7
—	124,8	124,3	127,3	126,0
—	124,9	124,0	126,9	126,0
—	125,1	124,3	127,0	125,8
—	124,9	124,1	127,2	125,8
Mittel: **123,6**	**125,1**	**124,2**	**126,6**	**125,5**

Tabelle 29.

Phosphorsäurebestimmungen in einer Lösung von 20 g reinstem Dinatriumphosphat in 1 Liter Wasser.

25 ccm der Lösung ergaben:

Durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes	Durch direkte Fällung mit Magnesiamischung	Nach der Molybdänmethode bestimmt unter Verwendung von				
		«Acidum molybdaenicum pur.»			«Acidum molybdaenicum puriss. pr. anal.»	«Ammonium molybdaenicum puriss. pr. anal.»
		Die Molybdänlösung wurde vor dem Gebrauch				
		24 Stunden lang auf 35° C. erhitzt		auf 70° C. erhitzt		
	Niederschlag auf dem Bunsenbrenner und darauf 2 Minuten im Rößlerschen Ofen erhitzt	Der Magnesianiederschlag wurde nach dem Glühen auf dem Bunsenbrenner noch		Der Magnesianiederschlag wurde nach d. Glühen a. d. Bunsenbrenner 2 Min. i. Rößlerschen Ofen erhitzt	Der Magnesianiederschlag wurde nach d. Glühen a. d. Bunsenbrenner 2 Min. i. Rößlerschen Ofen erhitzt	Der Magnesianiederschlag wurde nach d. Glühen a. d. Bunsenbrenner 2 Min. i. Rößlerschen Ofen erhitzt
		2 Minuten im Rößlerschen Ofen erhitzt	weitere 10 Minuten im Rößlerschen Ofen erhitzt			
mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5	mg P_2O_5
99,5	100,1	102,2	101,9	102,0	100,6	100,0
99,6	99,8	102,2	102,0	102,4	100,4	99,9
100,0	100,4	102,2	101,9	102,1	100,5	99,9
99,6	100,4	102,1	101,8	102,6	100,0	100,0
99,8	100,4	102,2	101,9	102,5	100,3	100,5
—	99,8	102,6	102,2	102,4	100,3	99,9
—	100,2	102,0	101,5	102,6	100,1	100,2
—	100,4	102,0	101,5	102,4	100,6	99,9
—	100,4	102,4	101,8	102,4	100,2	99,9
—	100,1	102,0	101,5	102,5	100,2	100,4
Mittel: **99,7**	**100,2**	**102,2**	**101,8**	**102,4**	**100,3**	**100,1**

Bei der Untersuchung von Lösungen, welche reinstes Dinatriumphosphat enthielten und deren tatsächlich vorhandener Phosphorsäuregehalt einerseits durch Abdampfbestimmung, andrerseits durch Fällung mit Magnesiamixtur festgestellt war, fanden wir in je 25 ccm der Lösung das Folgende:

Tabelle 27.

Durch Abdampfbestimmung	64,1 mg Phosphorsäure (Mittel aus 5 Parallelbestimmungen)
Durch direkte Fällung mit Magnesiamixtur	64,0 mg Phosphorsäure (Mittel aus 26 Parallelbestimmungen)
Nach der Molybdänmethode bestimmt unter Anwendung von Ammon. molybdaenic. puriss. pro analysi . . .	64,2 mg Phosphorsäure (Mittel aus 28 Parallelbestimmungen)

Tabelle 28.		
	Durch Abdampfbestimmung	123,6 mg Phosphorsäure (Mittel aus 7 Parallelbestimmungen)
	Durch direkte Fällung mit Magnesiamixtur	124,2 mg Phosphorsäure (Mittel aus 15 Parallelbestimmungen)
	Nach der Molybdänmethode bestimmt unter Anwendung von Acid. molybdaenic. pur.	125,5 mg Phosphorsäure (Mittel aus 15 Parallelbestimmungen)

Tabelle 29.			
	Durch Abdampfbestimmung	99,7 mg Phosphorsäure (Mittel aus 5 Parallelbestimmungen)	
	Durch direkte Fällung mit Magnesiamixtur	100,2 mg Phosphorsäure (Mittel aus 10 Parallelbestimmungen)	
	Nach der Molybdänmethode bestimmt unter Anwendung von Acid. molybdaenic. pur.	102,1 mg Phosphorsäure	(Mittel aus je 10 Parallelbestimmungen)
	unter Anwendung von Acid. molybdaenic. puriss. pro analysi	100,3 „ „	
	unter Anwendung von Ammon. molybdaenic. puriss. pro analysi . . .	100,1 „ „	

Durch eine sehr große Anzahl von Parallelbestimmungen ist somit festgestellt, daß auf die Reinheit der Molybdänlösung sorgfältig acht zu geben ist. Wir verwenden ausschließlich das Ammonium molybdaenic. puriss. pro analysi von E. Merck-Darmstadt und prüfen nach jeder neuen Lieferung mittelst Dinatriumphosphatlösung, ob die Beschaffenheit des Salzes tadellos ist.

15. Wie stark muß die mit Molybdän versetzte Phosphatlösung erwärmt werden?

In meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle etc.», Seite 42, habe ich angegeben: «Die Mischung wird durch Einstellen in ein Wasserbad auf 60—70° C. erwärmt». Ich habe keinen Anlaß, diese Angabe zu ändern. Ich füge nur noch bei, daß es nichts ausmacht, ob man die Erwärmung auch auf 80° C. steigert, oder aber die Mischung nur bis zu 50° C. erwärmt. Daß selbst bei ausnehmend kieselsäurereichen Thomasmehlen ein Erwärmen auf 80° C. keinen Fehler bewirkt, ersieht man aus der Tabelle 30.

Tabelle 30.

Nummer des Thomasmehls	Der zitronensaure Auszug wurde mit Molybdänlösung versetzt und				
	auf **40° C.** erhitzt, dann erkalten gelassen, filtriert, in 2%igem Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt	auf **60° C.** erhitzt, dann erkalten gelassen, filtriert, in 2%igem Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt	auf **80° C.** erhitzt, dann erkalten gelassen, filtriert, in 2%igem Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt	auf **80° C.** erhitzt, dann noch 1 Stunde bei 80° C. digeriert, dann erkalten gelassen, filtriert, in 2%igem Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt	auf **80° C.** erhitzt, dann noch 1 Stunde bei 80° C. digeriert, dann erkalten gelassen, filtriert, in 2%igem Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt, der Magnesianiederschlag gelöst und nochmals gefällt
	%	%	%	%	%
1.	17,84	18,05	18,06	17,84	17,92
2.	16,56	16,61	16,48	16,82	16,51
3.	16,13	16,22	16,07	16,33	16,19
4.*)	19,51	19,92	20,18	23,88	19,61
5.	6,89	6,70	6,77	7,10	6,58
6.	16,78	16,84	16,81	18,48	16,77
7.	16,84	16,83	16,82	16,84	16,83
8.	16,23	16,10	16,14	—	—
9.	16,18	16,28	16,28	—	—
Mittel:	15,43	15,45	15,43	—	—

Diese Versuche zeigen, daß wir, wenn die Mischung auf 40° C. bezw. 60° C. bezw. 80° C. erwärmt wurde, dann das Becherglas aus dem Wasserbad herausgenommen, nach dem Abkühlen filtriert und der Niederschlag genau nach meiner Vorschrift weiter behandelt wurde, in allen Fällen gut übereinstimmende Resultate erhielten. Im Mittel der 9 Thomasmehle wurden gefunden:

auf 40 Grad C. erwärmt **15,43 %** Phosphorsäure,
„ 60 „ „ „ **14,45 %** „ ,
„ 80 „ „ „ **15,43 %** „ .

*) Dies Thomasmehl war so reich an Kieselsäure, daß man bei direkter Fällungsmethode 5% Phosphorsäure mehr als bei der Molybdänmethode erhielt. Die bei diesem Thomasmehl erhaltenen Ergebnisse sind aus solchem Grunde weniger gut übereinstimmend, als bei den übrigen Thomasmehlen. Charakteristisch ist bei dieser Probe, daß bei 1 Stunde langem Digerieren der Mischung bei 80° C. ein Molybdänniederschlag erhalten wurde, der mit 2%igem Ammoniak übergossen erst nach Ablauf von 2 Stunden eine (nicht klare) Lösung ergab. Aus dieser Lösung aber wurde ein dermaßen mit Kieselsäure verunreinigter Niederschlag erhalten, daß das Ergebnis um 4% zu hoch ausfiel. Bei nochmaliger Auflösung und Fällung des Niederschlages aber wurde der richtige Gehalt gefunden.

Ich führe hier auch noch die in den Tabellen 31 und 32 zusammengestellten Versuche an, die mit Thomasmehlen von ausnehmend hohem Kieselsäuregehalt ausgeführt wurden.

Tabelle 31.

Nummer des Thomasmehls	Der Zitronensäureauszug wurde mit Molybdänlösung versetzt und die Mischung	
	auf 60° C. erhitzt, wobei erhalten wurde % P_2O_5	auf 70° C. erhitzt, wobei erhalten wurde % P_2O_5
1	14,49	14,57
2	13,90	13,85
3	18,33	18,38
4	16,44	16,44
5	14,45	14,57
6	13,86	13,76
7	18,19	18,20
8	16,41	16,37
Mittel:	**15,76**	**15,77**

Tabelle 32.

Durch direkte Fällung		Nach der Molybdänmethode			
		Molybdänniederschlag auf 60° C. erhitzt		Molybdänniederschlag auf 75° C. erhitzt	
mg P_2O_5	% P_2O_5	mg P_2O_5	% P_2O_5	mg P_2O_5	% P_2O_5
0,0966	19,32	0,0974	19,48	0,0972	19,44
0,0968	19,36	0,0973	19,46	0,0975	19,50
0,0968	19,36	0,0972	19,44	0,0973	19,46
0,0968	19,36	0,0974	19,48	0,0973	19,46
0,0968	19,36	0,0974	19,48	0,0973	19,46
Mittel: 0,0968	**19,36**	0,0973	**19,46**	0,0973	**19,46**

Im Mittel von 8 verschiedenen Thomasmehlen ergab sich, daß

beim Erwärmen auf 60 Grad **15,76** %

„ „ „ 70 „ **15,77** %

Phosphorsäure erhalten wurden, und aus 5 Parallelbestimmungen eines hochprozentigen Thomasmehls ergab sich, daß

bei direkter Fällung . . . . 19,36 %
bei Anwendung der Molybdänmethode
wenn auf 60 Grad erhitzt war . . 19,46 %
" " 75 " " " . . 19,46 %

Phosphorsäure erhalten wurden. Alle zu diesen Versuchen verwendeten Thomasmehle waren ausnehmend reich an Kieselsäure.

16. Ist es notwendig, den Molybdänniederschlag nach erfolgter Abkühlung sogleich abzufiltrieren?

Ich habe in meiner Vorschrift dies nicht gefordert, wenigstens nicht ausdrücklich gesagt, daß der Molybdänniederschlag sofort filtriert werden müsse und nicht etwa einige Stunden stehen bleiben dürfe. Ich habe absichtlich das sofortige Abfiltrieren nicht ausdrücklich gefordert, weil unserer Erfahrung nach es ganz gleichgültig ist, ob man sofort oder erst nach einigen Stunden abfiltriert. Meine Vorschrift lautet daher einfach: «Die Mischung wird bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Alsdann wird abfiltriert usw.»

Prof. Emmerling hat nun («Versuchsstationen», Band 56, Seite 27) angegeben, daß er bei der Untersuchung von drei Thomasmehlen das Folgende gefunden habe:

Thomasmehl No. 219	nach 1 Stunde filtriert . . .	14,76 % 14,96 %	Mittel **14,86 %**
	" 5 " " . . .	16,52 % 17,14 %	" **16,83 %**
	" 22 " " . . .	16,87 % 15,81 %	" **16,34 %**
Thomasmehl No. 220	" 1 " " . . .	13,55 % 13,65 %	" **13,60 %**
	" 5 " " . . .	15,07 % 16,07 %	" **15,57 %**
	" 22 " " . . .	14,80 % 15,24 %	" **15,02 %**
Thomasmehl No. 442	" 1 " " . . .	13,15 % 13,38 %	" **13,27 %**
	" 5 " " . . .	15,39 % 15,44 %	" **15,42 %**
	" 22 " " . . .	15,22 % 15,43 %	" **15,33 %**

Emmerling bemerkt hierzu: «Aus dem Mitgeteilten folgt, daß man nach der Molybdänmethode leicht zu hohe Resultate erhalten kann, wenn man den gelben Niederschlag über eine gewisse Zeit hinaus stehen läßt, ehe man ihn filtriert». «Die Wagnersche Vorschrift ist in dieser Beziehung nicht bestimmt genug; denn wenn sie auch fordert, daß nach dem Erkalten filtriert werden soll, so schreibt sie doch nicht sofortiges Filtrieren oder eine Maximalzeit vor, nach welcher filtriert werden muß.»

Ich bemerke nun zunächst, daß die von Emmerling angegebenen Zahlenbelege schon dadurch sehr befremdlich sind, daß sie unter den je zwei **Parallelbestimmungen** Differenzen bis zu **einem ganzen Prozent** aufweisen! Befremdlich ist ferner, daß nach fünfstündigem Stehenlassen um 1—2% höhere Resultate erhalten sein sollen, als nach einstündigem Stehenlassen, und befremdlich ist endlich, daß, wenn man 22 Stunden bis zum Filtrieren gewartet hatte, überall wieder weniger Phosphorsäure gefunden wurde, als wenn man nach 5 Stunden filtrierte!

Wir haben nun in vier verschiedenen Thomasmehlen, und zwar in Thomasmehlen, die ganz ausnehmend reich an Kieselsäure waren, die zitronensäurelösliche Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt und dabei den Molybdänniederschlag

a) nach 1 Stunde,
b) „ 5 Stunden,
c) „ 24 „

abfiltriert. Die Tabelle 33 zeigt die Resultate.

Tabelle 33.

Der Niederschlag wurde:

Thomasmehl No. 2419	nach 1 Stunde filtriert . . .	16,17 % 16,09 %	Mittel **16,13 %**
	„ 5 „ „ . . .	16,18 % 16,12 %	„ **16,15 %**
	„ 24 „ „ . . .	16,00 % 16,10 %	„ **16,05 %**
Thomasmehl No. 3750	„ 1 „ „ . . .	19,73 % 19,56 %	„ **19,65 %**
	„ 5 „ „ . . .	19,60 % 19,34 %	„ **19,47 %**
	„ 24 „ „ . .	19,55 % 19,34 %	„ **19,45 %**

Thomasmehl No. 3838	nach 1 Stunde filtriert . . .	6,59 %	Mittel	6,62 %
		6,65 %		
	„ 5 „ „ . . .	6,48 %	„	6,55 %
		6,62 %		
	„ 24 „ „ . . .	6,47 %	„	6,45 %
		6,43 %		
Thomasmehl No. 8056	„ 1 „ „ . . .	16,72 %	„	16,72 %
		16,71 %		
	„ 5 „ „ . . .	16,87 %	„	16,81 %
		16,74 %		
	„ 24 „ „ . . .	16,67 %	„	16,72 %
		16,77 %		

Man sieht, daß sowohl die Parallelversuche (die bei Emmerling bis zu 1,2% untereinander differierten) mit vollkommener Schärfe untereinander übereinstimmen, und daß es ganz gleichgültig war, ob man nach einer Stunde, nach fünf Stunden oder nach 24 Stunden filtrierte. Unsere früheren Erfahrungen sind durch diese Versuche vollkommen bestätigt worden. Es ist unverständlich, wie Emmerling zu den von ihm in der Verbandsversammlung vorgetragenen Zahlen kommen konnte.

Auch H. Neubauer hat jüngst über diese Frage geschrieben.*)

Neubauer gibt an, daß die früher gebräuchliche ammonnitratfreie Molybdänlösung zur Fällung des zitronensauren Thomasmehlauszugs empfehlenswerter sei als die von mir empfohlene ammonnitrathaltige Lösung, weil erstere seiner Erfahrung nach eine Verunreinigung des Molybdänniederschlags mit Kieselsäure verhindere. Neubauer will gefunden haben, daß, wenn man mit ammonnitrathaltiger Molybdänlösung ausfälle und den Niederschlag erst nach 16- bis 48stündigem Stehen filtriere, unter Umständen viel Kieselsäure mit ausfalle. Als praktische Vorteile der Verwendung ammonnitratfreier Molybdänlösung führt Neubauer noch an, daß die Lösung «einfacher und billiger herstellbar» sei, der gelbe Niederschlag auch dichter sei, daher nicht so leicht beim Dekantieren aufgeschlämmt werde und endlich noch, daß man des «lästigen Zwanges», die Fällungen bald zu filtrieren, enthoben sei.

Ich kann nun in diesen Momenten keine Vorteile erblicken. Der Gehalt der Molybdänlösung an Ammonnitrat hat den Vorzug, daß er die Fällung der Phosphorsäure begünstigt, was namentlich bei Lösungen, die im Vergleich zu ihrem Phosphorsäuregehalt sehr viel Säure und sonstige die Phosphorsäurefällung leicht hindernde

*) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1902, Heft 44.

Substanzen enthalten, von Wert ist. Man bedarf daher bei Verwendung ammonnitrathaltiger Molybdänlösung auch eines geringeren Überschusses an Molybdän; fast schon die Hälfte der sonst notwendigen Menge von Molybdänlösung reicht zur Fällung aus, wenn man die ammonnitrathaltige verwendet. Und dies hat zugleich den Vorteil, daß man geringere Flüssigkeitsmengen zu erwärmen und zu filtrieren hat und außerdem auch an Kosten für Molybdänsäure spart. Ein Teil ammonnitrathaltiger Molybdänlösung ist ja erheblich billiger als zwei Teile ammonnitratfreier Lösung. Die Behauptung Neubauers, daß die ammonitratfreie Molybdänlösung billiger «herstellbar» sei, ist zwar richtig, aber die Verwendung ist doch teurer, weil man mehr von derselben verbraucht.

Von der langbewährten Verwendung ammonnitrathaltiger Molybdänlösung wieder abzusehen oder gar für bestimmte Fälle abzusehen, kann meinem Urteil nach nur dann notwendig sein, wenn festgestellt werden sollte, daß tatsächlich die ammonnitratfreie Molybdänlösung zuverlässigere Ergebnisse liefert als die ammonnitrathaltige.

Dies aber nachzuweisen ist uns beim besten Willen nicht möglich gewesen. Wir haben nach Erscheinen der Publikation Neubauers die Versuchsstation Breslau um Überlassung einer Teilprobe des Thomasmehls ersucht, dessen Analyse in Breslau ergeben hatte:

18,07% Phosphorsäure, wenn ammonnitratfreie Molybdänlösung verwendet und erst nach 48 Stunden abfiltriert war;

20,87% Phosphorsäure, wenn ammonnitrathaltige Molybdänlösung verwendet und erst nach 48 Stunden abfiltriert war.

Die Probe aber war, wie uns mitgeteilt wurde, schon verbraucht. Wir haben darauf sechs verschiedene, sehr kieselsäurereiche Thomasmehle unserer Sammlung nochmals zur Prüfung dieser Frage benutzt. Diese sechs Thomasmehle waren ausnahmslos so reich an Kieselsäure, daß sie, wie die unten mitgeteilten Zahlen ergeben, nach der direkten Methode (ohne Eisenzusatz) nicht untersucht werden konnten. Die Ergebnisse fielen infolge der Verunreinigung der Niederschläge mit Kieselsäure um 1—4% zu hoch aus. Zur Prüfung der von Emmerling und Neubauer

erhaltenen Ergebnisse mußten diese Proben demnach als besonders geeignet erscheinen. In der Tabelle 34 habe ich die von uns erhaltenen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 34.

Nummer der Thomasmehle	Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure nach der Molybdänmethode unter Anwendung von ammonnitrathaltiger Molybdänlösung. Der Molybdänniederschlag wurde abfiltriert nach 1 Stunde %	ammonnitrathaltiger Molybdänlösung. Der Molybdänniederschlag wurde abfiltriert nach 24 Stunden %	ammonnitratfreier Molybdänlösung. Der Molybdänniederschlag wurde abfiltriert nach 1 Stunde %	ammonnitratfreier Molybdänlösung. Der Molybdänniederschlag wurde abfiltriert nach 24 Stunden %	direkten Methode %
8056	16,69 16,72 **16,71**	16,69 16,72 **16,71**	16,72 16,67 **16,70**	16,77 16,64 **16,71**	19,23 19,10 **19,17**
4202	16,23 16,26 **16,25**	16,25 16,23 **16,24**	16,26 16,31 **16,29**	16,26 16,26 **16,26**	17,31 17,20 **17,26**
3750	19,53 19,48 **19,51**	19,51 19,48 **19,50**	19,46 19,40 **19,43**	19,40 19,40 **19,40**	23,22 23,14 **23,18**
5610	19,66 19,61 **19,64**	19,51 19,53 **19,52**	19,64 19,66 **19,65**	19,56 19,58 **19,57**	23,60 23,71 **23,66**
571	19,15 19,20 **19,18**	19,23 19,15 **19,19**	19,10 19,30 **19,20**	19,23 19,20 **19,22**	23,17 23,24 **23,21**
434	**18,15**	**18,23**	**18,18**	**18,02**	**22,43**

Man sieht aus derselben das Folgende:

1) Die Parallelbestimmungen decken sich mit großer Schärfe und weisen nicht Differenzen **bis zu** 1,2% auf, wie sie bei Emmerlings Belegzahlen sich finden.

2) Nach der direkten Fällung, die in der früher üblichen Weise, also ohne Beachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln, ausgeführt wurde, haben die Thomasmehle um 1—4% zu hohe Resultate ergeben. Sie waren also ausnahmslos sehr reich an Kieselsäure.

3) Die nach der Molybdänmethode ausgeführten Bestimmungen decken sich überall mit großer Schärfe. Es war gleichgültig, ob die ammonnitratfreie oder die ammonnitrathaltige Molybdänlösung angewendet und ob der gelbe Niederschlag nach einer Stunde oder erst nach 24 Stunden abfiltriert wurde. Hiernach liegt also kein Anlaß vor, die Verwendung der ammonnitrathaltigen Molybdänlösung zu verlassen oder in meiner Angabe, wie sie auf Seite 42 meiner Schrift «Die Bewertung der Thomasmehle etc.» sich findet, etwas zu ändern. Zudem aber bemerke ich, daß, wenn infolge irgend eines Umstandes der Molybdänniederschlag einmal so stark mit Kieselsäure verunreinigt sein sollte, wie man in Kiel und Breslau es gefunden hat, so ist doch die Möglichkeit ausgeschlossen, daß eine derartige Verunreinigung unentdeckt bleibt, denn der gelbe Niederschlag löst sich dann nicht **„schnell und vollkommen klar“** auf. Er entspricht dann also nicht der Forderung, die ich aufs nachdrücklichste gestellt habe, und es ist alsdann notwendig, den Fehler in bekannter Weise zu beseitigen.

Dritter Abschnitt.

Vorschriften zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

In den Nachweisen der voraufgegangenen Abschnitte glaube ich ausreichendes Material gewonnen zu haben, um ein Verfahren zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure angeben zu können, welches allen Wünschen und Anforderungen vollkommen entspricht.

Die Anwendung der Molybdänmethode ist für die Regel überflüssig. Die in den zitronensauren Auszug übergegangene Phosphorsäure des Thomasmehls kann mit vollkommener Genauigkeit und Sicherheit nach der direkten Fällungsmethode bestimmt werden, falls man die von mir angegebenen Bedingungen erfüllt. Die Bedingungen sind die folgenden:

a) Die zitronensaure Phosphatlösung ist innerhalb der nächsten Stunde nach ihrer Herstellung auszufällen.

b) Zur Fällung ist die von mir angegebene Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur zu verwenden.

c) Die Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur ist während des Rührens zuzusetzen.

d) Der Rührapparat ist auf eine Geschwindigkeit von etwa 250—300 Umdrehungen in der Minute einzustellen.

e) Die Temperatur der Mischung darf während des Ausrührens sich nicht über 18° C. erhöhen.

Befolgt man diese Regeln, so erhält man Resultate, die sich mit den nach anderen exakten Methoden erhaltenen genau decken. Selbst ausnehmend kieselsäurereiche böhmische Mehle lassen sich

nach dieser Methode untersuchen, und es kann vollkommene Sicherheit geboten werden, daß, wenn Thomasmehle vorkommen sollten, die selbst unter den erweiterten Vorsichtsmaßregeln kieselsäurehaltige Niederschläge liefern, dieselben sofort und ohne Schwierigkeit als Ausnahmefälle erkannt werden. Das Verfahren, welches zur absolut sicheren Erkennung solcher Ausnahmefälle führt und welches wir seit längerer Zeit einhalten, ist das folgende:

Jede zur Einsendung kommende Thomasmehlprobe wird von zwei, eventuell von drei verschiedenen Chemikern untersucht, und zwar wie folgt:

Verfahren I. Der eine Chemiker bestimmt die Phosphorsäure unter genauer Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen.

Verfahren II. Der zweite Chemiker bestimmt (selbstredend in einem anderen Teil der Probe) die Phosphorsäure nach der gleichen Fällungsmethode, jedoch mit der Abweichung, daß er

a) nicht die Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur, sondern die Zitrat-Magnesiamixtur ohne Eisen verwendet;

b) die Zitrat-Magnesiamixtur dem zitronensauren Phosphatauszug zufügt, die Mischung 3—5 Minuten stehen läßt und sie dann in den Rührapparat bringt.

Liegt ein Thomasmehl von normalem Kieselsäuregehalt vor, so deckt sich das bei diesem Verfahren erhaltene Ergebnis — wie man aus Abschnitt II ersieht — vollkommen mit dem bei Verfahren I erhaltenen. Liegt dagegen ein Ausnahmefall vor, also ein ausnehmend kieselsäurereiches Thomasmehl, so wird beim Verfahren II ein erheblich höheres und zwar unrichtiges Resultat erhalten. Der Ausnahmefall wird also mit Sicherheit entdeckt und das betreffende Thomasmehl wird dann nicht nur nach dem Verfahren I, sondern auch nach der Molybdänmethode oder der Methode Naumann oder einer anderen exakten Methode untersucht.

Verfahren III. Diejenigen zitronensauren Thomasmehlauszüge, welche nicht normal gefärbt sind, vielmehr durch helle Färbung sich bemerklich machen, oder auch völlig farblos sind, mithin als eisenarme oder eisenfreie Lösungen sich darstellen, werden einem

dritten Chemiker übergeben, der sie unter Anwendung der Molybdänmethode oder der Methode Naumann untersucht.

Bisher haben selbst in solchen Ausnahmefällen, in welchen sehr hell gefärbte oder farblose zitronensaure Auszüge vorlagen, die Ergebnisse der Molybdänmethode, der Naumannschen Methode und des unter I. gedachten Verfahrens sich stets untereinander gedeckt; sollte aber ein Fall vorkommen, in welchem die Ergebnisse der genannten Methoden sich nicht decken, so würde eine weitere genaue Prüfung anzustellen sein. Und wenn diese Prüfung dann ergeben sollte, daß das Resultat der Molybdänmethode oder der Methode Naumann das richtigere wäre, daß also die direkte Fällung trotz Eisen und aller weiteren Vorsichtsmaßregeln einen mit Kieselsäure verunreinigten Niederschlag ergeben hätte, so würde selbstverständlich das erstere maßgebend und bei Schiedsanalysen ausschlaggebend sein.

Damit sind wir aller Schwierigkeit enthoben. Wir haben eine ungemein einfache Fällungsmethode, die weitaus zuverlässiger ist als die frühere, und wir haben außerdem ein sicheres Merkzeichen für diejenigen Thomasmehle gewonnen, bei welchen die Möglichkeit eines Ausnahmefalles vorliegt.

Bemerken will ich nur noch, daß unseren Erfahrungen und meinem Urteil nach das unter II. genannte Kontrollverfahren sich als überflüssig erweisen wird. Thomasmehle, welche selbst unter den oben angegebenen weitgehenden Vorsichtsmaßregeln noch kieselsäurehaltige Niederschläge liefern, müssen allen bisherigen Erfahrungen nach so eisenarm sein, daß sie völlig farblose Zitratauszüge liefern. Sie können also nicht übersehen werden. Man wird bestätigt finden, daß es genügt, wenn jede eingesendete Thomasmehlprobe durch zwei unabhängig voneinander arbeitende Chemiker nach der unter I. gedachten Methode untersucht wird und man nur diejenigen Auszüge einer weiteren Prüfung mittelst des Molybdänverfahrens oder der Naumannschen Methode oder eines anderen exakten Verfahrens unterwirft, welche ausnehmend hell gefärbt sind.

Es ist selbstverständlich, daß auch bei Schiedsanalysen in der gleichen Weise zu verfahren ist. Ich lasse die Vorschriften jetzt folgen.

I. Die Darstellung der Lösungen.

1) Konzentrierte Zitronensäurelösung (10%).

Genau 1 kg chemisch reine, kristallisierte, unverwitterte Zitronensäure wird in Wasser gelöst und die Lösung auf genau 10 *l* verdünnt. Dieser Lösung werden 5 g Salicylsäure beigefügt.

2) Verdünnte Zitronensäurelösung (2%)

Genau 1 Volumteil konz. Zitronensäurelösung (1) wird mit 4 Volumteilen Wasser verdünnt.

3) Molybdänlösung.

150 g chemisch reines molybdänsaures Ammon werden in zirka 500 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung gießt man in 1 *l* Salpetersäure von 1,19 spezifischem Gewicht, fügt 400 g Ammonnitrat zu und bringt das Ganze durch Wasserzusatz auf 2 *l*. Diese Lösung wird 24 Stunden bei zirka 35° C. stehen gelassen und filtriert.

4) Magnesiamixtur.

110 g kristallisiertes, reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden in 1300 ccm Wasser gelöst und mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8% NH_3) versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

5) Zitrat-Magnesiamixtur.

200 g Zitronensäure werden in 20%igem Ammoniak gelöst und bis zu 1 *l* mit 20%igem Ammoniak aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 1 *l* Magnesiamixtur (4) vermischt.

6) Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur.

1 *l* Zitrat-Magnesiamixtur (5) wird mit 10 ccm einer 20%igen Eisenchlorürlösung vermischt.

II. Die Vorbereitung der Thomasmehlprobe zur Analyse.

Die zur Analyse bestimmte Probe Thomasmehl wird durch ein 2-mm-Sieb gebracht, um etwaige gröbere Stückchen auszusondern. Jedes Verstäuben ist bei dieser Operation auf das sorgfältigste zu vermeiden, das Sieb also mit gut schließendem Deckel und gut eingepaßtem Untersatz zu versehen. Bleibt ein Siebrück-

stand, so wird dieser gewogen, von der Untersuchung ausgeschlossen und bei der Feststellung des Resultats als phosphorsäurefreier Anteil in Rechnung gestellt.

Das Siebprodukt wird unter sorgfältiger Vermeidung jedes durch Verstäuben entstehenden Verlustes gemischt.

III. Die Herstellung des zitronensauren Auszugs.

5 g der nach Vorschrift II. vorbereiteten Thomasmehlprobe bringt man in eine Halbliterflasche, in welche man zuvor 5 ccm Alkohol gegossen hat, füllt mit verdünnter (2%iger) Zitronensäure (2), deren Temperatur 17,5° C. beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in den Rotierapparat gebracht, der sich 30- bis 40mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Lösung wird dann sogleich filtriert.

IV. Die Behandlung des zitronensauren Auszugs.

Das nach Vorschrift III. erhaltene Filtrat wird sofort, längstens innerhalb der nächsten Stunde, wie folgt behandelt:

50 ccm des Filtrats pipettiert man in ein Becherglas, bringt dasselbe in den Stutzerschen Rührapparat und setzt diesen in schnelle Bewegung (zirka 250—300 Umdrehungen in der Minute). Ist dies geschehen, so fügt man 50 ccm Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur zu und rührt unter Kühlhaltung des Becherglases (14 bis 18° C.) 30 Minuten lang aus. Der entstandene Niederschlag wird dann sogleich oder innerhalb der nächsten zwei Stunden im Goochtiegel oder auf aschefreiem Filter gesammelt, mit 2%igem Ammoniak ausgewaschen und in bekannter Weise weiter behandelt.

Ist der zitronensaure Auszug ausnehmend hell gefärbt, oder gar farblos, so wird die Parallelbestimmung nicht nach der vorstehend angeführten Methode, sondern nach der Molybdänmethode oder nach der Methode Naumann*) ausgeführt.

Die Molybdänmethode ist wie folgt auszuführen:

50 ccm des Filtrats werden in ein Becherglas gebracht und mit 80 bis 100 ccm Molybdänlösung versetzt. Die Mischung wird

*) «Chemikerzeitung», Band 12, 1903.

durch Einstellen ins Wasserbad auf etwa 65° C. erwärmt. Das Becherglas wird dann aus dem Wasserbad genommen, zur Seite gestellt und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Molybdänniederschlag mit 1%iger Salpetersäure sorgfältig ausgewaschen und in zirka 100 ccm (ungewärmtem) 2%igem Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamixtur versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und zirka zwei Stunden zur Seite gestellt.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird auf aschefreiem Filter gesammelt, mit 2%igem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle und schließlich noch zwei Minuten im Rößlerofen geglüht, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

Es ist Bedingung, daß der gelbe Niederschlag sich in dem ungewärmten 2%igen Ammoniak **schnell und vollkommen klar** löse. Wird die Lösung erst nach längerem Stehen klar, so ist wie folgt zu verfahren. Man fällt die ammoniakalische Lösung mit Magnesiamixtur, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, setzt das Becherglas unter den Trichter, wäscht das Filter mit zirka 100 ccm halbprozentiger Salzsäure aus und fügt dem Filtrat unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren 20 ccm einer Mischung aus 1 Teil Magnesiamixtur und 2 Teilen 20%igem Ammoniak zu. Die weitere Behandlung ist dann wie oben.

V. Weitere Bemerkungen zu den Untersuchungsmethoden.

a) Zur Herstellung des zitronensauren Auszugs der Thomasmehle.

1) Es ist selbstverständlich, daß die Zitronensäurelösung, mit welcher das Thomasmehl behandelt wird, auf das genaueste den vorgeschriebenen Gehalt, also 20 g chemisch reine, kristallisierte, unverwitterte Zitronensäure im Liter aufweisen muß.

2) Aus Rücksichten der Arbeitserleichterung hält man sich zweckmäßig eine «konzentrierte» (10%ige) Zitronensäurelösung vorrätig, der man, um sie haltbar zu machen, 0,5 g Salicylsäure pro Liter beifügt.

3) Die anzuwendende Zitronensäurelösung soll möglichst genau von mittlerer Zimmertemperatur ($17^1/_2{}^0$ C.) sein. Abweichungen von dieser Temperatur bewirken Fehler. Der Rotierapparat muß daher auch in einem Zimmer von annähernd gleicher Lufttemperatur aufgestellt sein. Größere Abweichungen der Zimmertemperatur sind dadurch unschädlich zu machen, daß man über die Halbliterflaschen Blechhülsen schiebt, die mit Filz ausgekleidet sind (s. Seite 8).

4) Beim Übergießen der 5 g Thomasmehl mit 500 ccm Zitronensäurelösung bemerkt man mitunter, daß kleine Zusammenballungen des Thomasmehls entstehen, welche der Durchnetzung sich längere Zeit entziehen. Wiewohl diese Erscheinung selten auftritt, so muß man derselben doch Beachtung schenken, und, um einem dadurch entstehenden Fehler für jeden Fall sicher zu entgehen, werden in den Halbliterkolben 5 ccm Alkohol gegossen, ehe das Thomasmehl eingebracht wird.

5) Es ist unstatthaft, an Stelle des vorgeschriebenen Rotierapparates einen Schüttelapparat zu verwenden.

Wir benutzen einen von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt zu beziehenden Rotierapparat, welcher aus Metall gearbeitet ist und durch einen kleinen Gasmotor getrieben wird. Auch die unter 3) erwähnten Blechhülsen sind bei der genannten Firma zu haben.

6) Für den Rotierapparat werden von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt Halbliterflaschen geliefert, die unserer Vorschrift gemäß eine Halsweite von mindestens 20 mm haben und die Marke mindestens 8 cm unter der Öffnung tragen sollen. Hierauf ist zu achten; denn wenn die Halsweite so eng und die Marke so hoch angebracht ist, daß die Bewegung der Flüssigkeit gehemmt wird, so kann dadurch das Resultat beeinflußt werden.

7) Der Rotierapparat soll sich 30- bis 40mal in der Minute um seine Achse drehen. Ein Schwanken der Drehungsgeschwindigkeit innerhalb dieser Grenzen ist ohne merklichen Einfluß auf das Resultat.

8) Die Filtration soll nach 30 Minuten langem Rotieren sofort vorgenommen werden, und man verwendet zweckmäßig ein so

großes Faltenfilter, daß sogleich die ganze Flüssigkeitsmenge auf das Filter gebracht werden kann. Kleine und schlecht funktionierende Filter können infolge zu sehr verzögerter Filtration zur Fehlerquelle werden. Filtriert die Flüssigkeit anfangs trübe, so ist sie auf das Filter zurückzugießen.

b) Zur Ausführung der direkten Fällungsmethode.

1) Der zitronensaure Auszug des Thomasmehles verändert sich bei längerem Stehen äußerlich nicht oder nur wenig. Er hält sich tagelang entweder vollkommen klar oder er trübt sich etwas, ohne einen Niederschlag entstehen zu lassen. Trotzdem aber geht eine für die Anwendbarkeit der direkten Fällungsmethode bedeutungsvolle Veränderung in ihm vor, die darin besteht, daß die in den Auszug übergegangene Kieselsäure in einen durch Zusatz von Ammoniak bezw. ammoniakalischer Zitratlösung fällbaren Zustand übergeht. Die Fällbarkeit der Kieselsäure steigert sich von Stunde zu Stunde. Es ist daher notwendig, den filtrierten Auszug sofort oder längstens innerhalb der nächsten Stunde auszufällen.

2) Die Fällbarkeit der Kieselsäure wird durch Wärme erheblich vermehrt. Der Rührapparat ist daher mit einem Wasserbad zu versehen, damit die Mischung bei hoher Sommertemperatur gekühlt werden kann.

3) Die Fällbarkeit der Kieselsäure ist sehr gering, sobald aus dem Zitronensäureauszug die Phosphorsäure gefällt ist. Je mehr man daher die Fällung der Phosphorsäure nach geschehenem Zusatz von Magnesiamixtur beschleunigt, um so sicherer entgeht man der Verunreinigung des Niederschlags mit Kieselsäure. Die Fällung der Phosphorsäure aber ist dadurch zu beschleunigen, daß man

a) nicht zuerst die ammoniakalische Zitratlösung und dann die Magnesiamixtur, sondern ein Gemenge beider dem Zitronensäureauszug zufügt;

b) die Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur in den durch den Rührapparat bereits in lebhafte Bewegung gebrachten Zitronensäureauszug gießt;

c) den Rührapparat auf möglichst schnellen Gang, etwa auf 250—300 Umdrehungen in der Minute, stellt.

4) Die Fällbarkeit der Kieselsäure wird durch Mangel an Eisen erhöht. Aus kieselsäurereichen und eisenarmen Lösungen erhält man daher nur durch Fällung mittelst «Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur» reine Niederschläge.

c) Zur Ausführung der Molybdänmethode.

1) Es ist sorglich darauf zu achten, daß die zur Herstellung der Molybdänlösung verwendete Molybdänsäure bezw. das molybdänsaure Ammoniak absolut rein sei. Das Ammonium molybdaenicum puriss. pro analysi von E. Merck-Darmstadt hat uns bisher eine tadellose Molybdänlösung geliefert.

2) Die Molybdänlösung ist vor ihrer Verwendung mittelst Dinatriumphosphatlösung auf ihre Reinheit zu prüfen.

3) Die Mischung aus zitronensaurem Auszug und Molybdänlösung ist aus dem Wasserbad zu nehmen, wenn sie die vorgeschriebene Temperatur erreicht hat. Dehnt man die Digerierdauer erheblich aus, so kann eine Verunreinigung des Niederschlags mit Kieselsäure entstehen, besonders dann, wenn der zitronensaure Auszug nicht in frischem Zustand, sondern erst nach 6- oder 12stündigem Stehen mit Molybdän versetzt wurde.

4) Eine Verunreinigung des Molybdänniederschlags mit Kieselsäure erkennt man an der langsam erfolgenden Auflösung desselben in Ammoniak und dem Entstehen einer nicht vollkommen klaren oder erst langsam sich klärenden Lösung. Ist dies der Fall, so ist — wie oben angegeben — der Magnesianiederschlag nochmals zu fällen.



C. F. Winter'sche Buchdruckerei in Darmstadt.

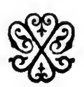
Mitteilungen
der
Vereinigung Deutscher Landwirtschaftlicher
Versuchsstationen.

Heft II.

Die
Ausführung von Felddüngungsversuchen

nach exakter Methode
und
verschiedene Fragen der Salpeter- und Ammoniaksalzdüngung.

In Gemeinschaft mit
Dr. R. Dorsch und Dr. G. Hamann
von
Prof. Dr. Paul Wagner,
Geh. Hofrat,
Vorstand der Grofsh. Hess. Landw. Versuchsstation Darmstadt.



BERLIN.
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY.
Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
SW., Hedemannstrasse 10.
1904.

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Die Ausführung von Felddüngungsversuchen nach exakter Methode.

Zur Lösung von Düngungsfragen ist die Anwendung zweier sich gegenseitig ergänzender Versuchsmethoden erforderlich: Die Methode des Gefäfsversuches und die des Feldversuches.

Der Gefäfsversuch gibt Aufschlufs über die theoretischen Fragen der Pflanzenernährung, der Wirkungsart und der Wirkungsstärke der verschiedenen Nährstoffformen und der verschiedenen Düngemittel. Der Feldversuch dagegen prüft, wie die Ergebnisse des Gefäfsversuches in der landwirtschaftlichen Praxis verwertet werden können, und seine Resultate führen der wissenschaftlichen Forschung wieder neue Fragen zu, Probleme, deren Lösung die Aufgabe des Gefäfsversuches ist.

Der Gefäfsversuch ermöglicht den Ausschlufs aller Störungen und Zufälligkeiten. Er bringt die Wirkung des einzelnen zur Frage gestellten Vegetationsfaktors so bestimmt und zuverlässig zum Ausdruck, wie der Feldversuch es nicht kann.

Aber es ist Aufgabe des Forschers, auch den Feldversuch so exakt zu gestalten, dafs er auf die an ihn gestellte Frage möglichst genau und unzweideutig antwortet. Ich will die von uns ausgebildete Methode des Feldversuchs hier mitteilen.

Wir befolgen dieselbe seit einer Reihe von Jahren. Sie hat sich bewährt, und einer Aufforderung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft folgend, sind zur Zeit 14 deutsche Versuchsstationen zusammengetreten, um bestimmte Düngungsfragen nach dieser Methode und unter geschäftlicher Leitung des Ausschusses der Düngerabteilung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft zu bearbeiten. Im Heft 80 der „Arbeiten der

D. L. G.“ habe ich die Methode ausführlich besprochen, und ich gebe auf Grund jener Darlegungen und auf Grund neuer Erfahrungen die folgende Beschreibung derselben.

1. Die Wahl des Versuchsackers.

Abweichungen unter den Erträgen verschieden gedüngter Parzellen eines Ackers können nur dann als Ausdruck der Düngerwirkung anerkannt werden, wenn die betreffenden Parzellen sich in nichts anderem voneinander unterscheiden als in den ihnen gegebenen Düngungen. Für die Ausführung genauer Feldversuche ist daher ein Acker zu wählen, der überall gleichmäfsig beschaffen ist. Seine Lage mufs möglichst horizontal sein. Er darf nirgends durch Bäume oder Gebäude beschattet werden. Höhen und Wälder, die von Wirkung auf die Luftströmung sein könnten, müssen so weit entfernt liegen, dafs sie keinen Einflufs auf den Bestand des Ackers ausüben. Das gleiche gilt von Flüssen, Bächen, Abzugskanälen und Gräben, die von Wirkung auf den Grundwasserstand sein können. Drainierte Äcker sind zu vermeiden, besonders die, in welchen die Drainröhren flach liegen, da der Boden in der Nähe der Drains trockener ist als an entfernteren Stellen, und der durch die Drainage etwa bewirkte Entzug an löslichen Stoffen sich nicht gleichmäfsig genug auf die Ackerfläche verteilt. Es mufs ferner der Grundwasserstand auf der Versuchsfläche überall gleich sein. Die Krume mufs überall gleich tief sein, und Krume und Untergrund müssen überall die gleiche chemische Zusammensetzung und die gleiche chemische und physikalische Beschaffenheit haben.

Es ist nun selbstverständlich, dafs diese Forderungen nicht vollkommen, sondern nur annähernd erfüllbar sind, und es bleibt in jedem Einzelfall zu prüfen, in welchem Mafse der Acker den aufgestellten Forderungen entspricht. Es liegt nahe, zu diesem Zweck eine Untersuchung des Bodens vorzunehmen; aber der Wert solcher Untersuchung ist gering. Empfiehlt es sich auch, mittelst Grab- oder Bohrwerkzeuge Krume und Untergrund zu prüfen, so kann solche Prüfung doch nur oberflächlich sein, und auch das Ergebnis einer chemischen und physikalischen Untersuchung des Bodens kann keinen vollkommen sicheren Aufschlufs über die Beschaffenheit bezw. die Gleich-

mäfsigkeit des Ackers geben. Die Pflanze ist weitaus empfindlicher gegen Unterschiede in der Zusammensetzung und Beschaffenheit des Bodens als selbst die allerempfindlichsten chemischen Reagentien und die genauesten Bestimmungsmethoden.

Eine genaue und während des Verlaufs der Pflanzenentwicklung möglichst oft wiederholte Beobachtung des Pflanzenbestandes gibt ein zuverlässigeres Urteil als die chemische und physikalische Prüfung des Bodens, und am sichersten ist es, den zur Wahl gestellten Acker in der Weise einer Prüfung zu unterwerfen, dafs man auf demselben die für den Düngungsversuch erforderlichen Parzellen abgrenzt, diesen im ersten Jahr entweder keine oder eine überall gleiche Düngung gibt, sie gesondert aberntet, die Erträge der Menge nach bestimmt und sie unter sich vergleicht, um erst dann, wenn genügende Gleichmäfsigkeit erwiesen ist, den eigentlichen Versuch zu beginnen.

Täuschung freilich würde es sein, wenn man glauben wollte, auf Grund solchen, wenngleich sehr wertvollen Vorversuchs sicher zu sein, dafs die Parzellen in jedem Versuchsjahr ihre Gleichmäfsigkeit so bewahren werden, wie der Vorversuch sie vielleicht erwiesen hat. Es kann vielmehr der Fall eintreten, dafs die gleichartig gedüngten Parzellen eines Ackers in dem einen Jahr Erträge von grofser Übereinstimmung, in dem andern dagegen Erträge von so grofser Verschiedenheit liefern, dafs der Versuch unbrauchbar ist. Die Ursache liegt nahe: ist die Jahreswitterung normal, fehlt es weder an Regen, noch regnet es übermäfsig viel, so üben etwaige Ungleichmäfsigkeiten des Bodens, Stellen, die man als „nafs“ oder „trocken“ bezeichnet, keinen Einflufs aus. Erst wenn Dürre eintritt oder der Acker unter anhaltender Nässe leidet, machen die Unterschiede in der Bodenbeschaffenheit sich geltend, und je nach der Jahreswitterung sind bald die trockener, bald die feuchter gelegenen Stellen des Ackers im Vorteil. Zudem ist zu bemerken, dafs die Schädigungen und Ertragsverminderungen, die durch Unkraut, Insekten, Vogelfrafs, Maulwürfe, Frost, Krankheiten usw. hervorgebracht werden, sich nicht gleichmäfsig auf die Versuchsfläche verteilen und nicht in jedem Jahr auf den gleichen Stellen nach Art und Stärke wiederkehren.

Es ist daher nicht genügend, die Parzellen nur durch solche

Voruntersuchung auf ihre Gleichmäfsigkeit zu prüfen. Es ist vielmehr erforderlich, in jedem Jahr und für jeden Versuch durch Anlage von Parallelparzellen den Grad der Gleichmäfsigkeit des Bodens festzustellen. Jeder Düngungsversuch mufs in mindestens drei, besser vier oder fünf Parallelparzellen vertreten sein.

2. Die Ausgleichung der Ungleichmäfsigkeiten des Bodens.

Wie schon gesagt: vollkommen gleichmäfsig beschaffene Böden gibt es nicht. Selbst wenn der Acker genau horizontal liegt und der Boden nach jeder Richtung hin die gröfste Gleichmäfsigkeit zu besitzen scheint — ein Versuch wird ergeben, dafs selbst bei sorgfältigst gleichmäfsiger Bestellung des Ackers Ertragsunterschiede unter den gleichartig gedüngten Parzellen erhalten werden, die gröfser sind, als man sie erwartet hatte. Oft reicht schon eine Ungleichmäfsigkeit in der voraufgegangenen Bestellung des Ackers aus, um erhebliche Ertragsunterschiede hervorzurufen. Die mechanische Bearbeitung, die Unkrautvertilgung, die Kalkdüngung, die Gründüngungskultur und ganz besonders die Stallmistdüngung werden selten gleichmäfsig genug ausgeführt. Jahre hindurch zeigen sich oft die Stellen, wo der Stallmist stärker oder schwächer gestreut, oder auf welchen ein stärker oder weniger stark verrotteter Mist gebreitet war. Besonders auch die Stellen, an welchen etwa Rübenblätter und Rübenköpfe liegen geblieben und eingepflügt sind, machen sich bei der Nachfrucht bemerklich.

Man hat also nach Mitteln zu suchen, durch welche die Ungleichmäfsigkeit unter den Parzellen, wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch möglichst abgeschwächt wird. Solche Mittel sind gegeben. Das eine besteht in der Anlage gleichartig gedüngter Parzellen, sogenannter „Parallelparzellen“, durch deren Summierung die Plus- und Minusfehler ausgeglichen werden. Dabei sei bemerkt, dafs man vor allem das Ergebnis desjenigen Versuchs möglichst frei von Fehlern machen soll, mit welchem die Ergebnisse der übrigen Versuche in Vergleich gestellt werden. Ein Beispiel wird dieses klarmachen. Gesetzt, es soll die Wirkung einer Reihe verschiedener Stickstoffdüngemittel geprüft werden. Etwa zehn unter sich verschiedene Stickstoffdünger seien vorgesehen, und die Ergebnisse dieser zehn Ver-

suche sollen mit dem Befunde verglichen werden, den man bei stickstofffreier Düngung erhält. Was wird nun geschehen, wenn die Erträge der drei Parallelparzellen, welche stickstofffreie Düngung erhalten haben, unter sich so ungleich sind, dafs auch die Summierung derselben ein unbrauchbares Ergebnis liefert? Antwort: alle zehn Versuche sind dann wertlos, denn der Mafsstab für die Stickstoffdüngung fehlt. Mifslingt dagegen einer dieser zehn Versuche, so behalten doch die übrigen neun ihren Wert. Und man bedenke ferner: je gröfser die Genauigkeit des bei stickstofffreier Düngung erhaltenen Ergebnisses als des für alle übrigen Versuche dienenden Mafsstabes ist, um so genauer fallen die Resultate der ganzen Versuchsreihe aus. Denjenigen Versuch also, der als Grundlage zur Berechnung der „Mehrerträge“ dient, und der bald in ungedüngt, bald in stickstofffreier, kali- oder phosphorsäurefreier Düngung besteht, lasse man nicht nur in drei, sondern in vier oder fünf oder sechs Parzellen vertreten sein, um durch Summierung bezw. Mittelberechnung derselben ein möglichst fehlerfreies Ergebnis zu erhalten.

Auch ein weiteres Mittel gibt es, um die Versuchsfehler zu vermindern. Dies Mittel besteht darin, dafs man möglichst arme Böden und möglichst starke Düngungen verwendet, bezw. möglichst hohe „Mehrerträge“ zu gewinnen sucht. Verwendet man zur Prüfung einer Stickstofffrage einen Boden, der so reich an Stickstoff ist, dafs die durch Düngung erzielbare Ertragssteigerung geringer ist, als sich die Ertragsunterschiede unter den gleichartig gedüngten Parzellen erweisen, so sind die Ergebnisse ja wertlos. Und ebenso ist es, wenn man einem armen Boden so geringe Stickstoffdüngung gibt, dafs der durch sie erzielbare Mehrertrag innerhalb der Fehlergrenzen fällt. Je gröfser die Mehrerträge sind, je ärmer also der Boden und je stärker die Düngung ist, bezw. je gröfser die erzielten Mehrerträge im Vergleich zu den Ertragsunterschieden der gleichartig gedüngten Parzellen sind, um so sicherer und genauer ist das Resultat, um so geringere Bedeutung haben die aus der Ungleichmäfsigkeit des Bodens entstehenden Fehler. Dafs aber die Stärke der Düngung ein bestimmtes Mafs nicht überschreiten darf, wird an anderer Stelle noch besprochen.

3. Die Gröfse der Parzellen.

Man hat geglaubt, dafs möglichst grofse Parzellen (etwa $^1/_8$ bis $^1/_4$ ha) die sicherste Gewähr für hinreichende Genauigkeit der Ergebnisse bieten. Das ist nicht richtig. Ein Feldstück von 1 oder 2 ha Gröfse, welches sich in etwa acht verschieden zu düngende, unter sich so gleichmäfsig beschaffene Parzellen teilen läfst, dafs die Ertragsunterschiede als unzweifelhafter Ausdruck der Düngung angesehen werden können, ist schwer zu finden. Und will man gar noch jede der acht Düngungen in vier Parallelparzellen vertreten sein lassen, um dadurch ein Urteil über die Sicherheit und Genauigkeit der Befunde zu gewinnen und die Versuchsfehler auszugleichen, so wird man einsehen, dafs das dazu erforderliche Feldstück von 4 oder 6 oder gar 8 ha Gröfse nur in den seltensten Fällen gefunden werden kann, und dafs aufserdem die ganze Arbeit der Versuchsausführung bei solcher Gröfse der Parzellen sehr schwierig und kostspielig ist.

Wir haben gefunden, dafs Versuche auf nur 1 a grofsen Parzellen in der Regel viel genauere und zuverlässigere Ergebnisse liefern, als man sie bei Verwendung gröfserer Flächen erhält.

Ein Feldstück von $^1/_4$ oder $^1/_2$ ha Gröfse, das in 25 bezw. 50 unter sich genügend gleich beschaffene Parzellen zerlegt werden kann, ist leicht zu finden, und die Kosten der Düngung sind dann so gering, dafs sie ebensowenig in Betracht kommen wie der Ausfall des Ertrags auf den nicht oder ungenügend gedüngten Parzellen.

Auch die Arbeit des Abwägens und Mischens der Düngemittel, des Ausstreuens der Düngermischungen, der getrennten Erntenahme, der Feststellung der Erntegewichte usw. ist weitaus leichter als bei Verwendung gröfserer Flächen.

Die unten angegebenen Gesichtspunkte, welche bei der Ausführung der Versuche zu beachten sind, werden noch deutlicher die grofsen Vorteile erkennen lassen, welche die Verwendung kleinerer Parzellen im Vergleich zu den gröfseren gewährt. Es sei nur noch hervorgehoben, dafs Parzellen von 1 a Gröfse zugleich auch ein viel übersichtlicheres Bild dem Auge darbieten als die gröfseren. Ein in 25 Teile zerlegter Acker von $^1/_4$ ha Gröfse ist leicht zu übersehen. Jede einzelne Parzelle

überblickt man deutlich. In scharfer Abgrenzung gegen die Nachbardüngung sieht man sie vor sich liegen, und auch ein Urteil über den Grad der Übereinstimmung unter den wenngleich getrennt voneinander liegenden Parallelparzellen ist mit Leichtigkeit zu gewinnen, kurz — nach jeder Richtung hin bieten Flächen von nur 1 a Gröfse, unter der Bedingung, dafs ihre Behandlung in unten näher angegebener genauer Weise geschieht, und dafs jede Düngung in drei oder mehr Parzellen vertreten ist, die weitaus gröfseren Vorteile.

4. Die Form der Parzellen und das Abmessen derselben.

Wir geben, wenn die Gröfse und die Form des Ackers es irgend gestattet, den Parzellen die quadratische Form. Das Abmessen derselben mufs mit Sorgfalt geschehen, und es ist höchst verwerflich, wenn man, wie ich es öfter angetroffen habe, die rechtwinklige Lage der Grenzlinie nur mit dem Auge abschätzt. Wir legen eine festgespannte Schnur an die eine Längsseite des Ackers, schlagen von 10 zu 10 m einen zugespitzten Pflock aus Fichtenholz von 50 cm Länge und 5 bis 6 cm Durchmesser etwa 40 cm tief in die Erde. Nachdem so viel Pflöcke (+ 1) eingeschlagen sind, als Parzellen in der Reihe angelegt werden sollen, wird an beiden Endpflöcken ein rechter Winkel[1]) angelegt, in 10 m Entfernung je ein Pflock geschlagen und von hier aus die Schnur wieder angezogen, um auch die andere Längsseite der Parzellenreihe einzuteilen und die Grenzpunkte durch Pflöcke festzulegen.

Auf diese Weise entsteht ein 10 m breiter Streifen, eingeteilt in Quadrate von je 1 a.

1	2	3	4	5	1	2	3
4	5	1	2	3	4	5	1

Bei der Anordnung der Parzellen ist darauf zu achten, dafs, wie vorstehendes Beispiel zeigt, die drei oder vier sich ent-

[1]) Als Winkel kann man ein Bindfadendreieck, von welchem die eine Seite 3, die andere 4, die dritte 5 m mifst, benutzen.

sprechenden gleichartig zu düngenden Parzellen möglichst weit auseinanderliegen. Sodann ist selbstverständlich, dafs, wenn die Form des Ackers dazu nötigt, auch von der quadratischen Form der Parzellen abgewichen werden kann. Ist es im gegebenen Fall am zweckmäfsigsten, einen Streifen von etwa 16 m Breite zu verwenden, so zerlegt man diesen Streifen in zwei Reihen von Parzellen, deren jede eine Breite von 8 m und eine Länge von 100 : 8 = 12,5 m erhält. Aber ich bemerke, dafs man möglichst die quadratische Form beibehalten soll, denn je mehr man sich von dieser entfernt, um so gröfser wird die Berührungsfläche mit der angrenzenden Düngung und um so gröfser der hieraus entstehende Fehler. Eine Verminderung der Breite einer Parzelle auf 7 m mufs als das äufserst zulässige Mafs angesehen werden.

Da die Gefahr nahe liegt, dafs von unbefugter Seite die Pflöcke herausgezogen, auch beim Pflügen gelöst und beseitigt werden können, so ist es notwendig, mindestens die vier Grenzpflöcke der gesamten Versuchsfläche länger und stärker zu wählen und sie so tief in die Erde zu treiben, dafs eine Beseitigung derselben nicht zu befürchten ist. Wir verwenden für solchen Zweck Eichenpfähle von 1 m Länge und 8 cm Stärke, oder legen, wenn es sich um gröfsere und dauernde Versuchsflächen handelt, die Grenzen durch schwere bis zu genügender Tiefe eingelassene Steine fest.

5. Die Herstellung der Düngermischungen.

Um genügende Verteilung der Düngemittel zu erzielen, müssen die zur Verwendung kommenden Salze zunächst durch ein Sieb von 4 mm Weite gebracht werden. Ist dies geschehen und ist dem Vorrat eine Untersuchungsprobe entnommen, so werden die für jede Parzelle berechneten Mengen der Düngemittel genau abgewogen und unter Zusatz von 15 bis 20 % durch ein 6 mm-Sieb gebrachten feuchten Torfmull sorgfältig gemischt.

Geräumige Blechgefäfse mit gewölbtem Boden eignen sich am besten hierzu. Die Mischung wird dann in ein Säckchen aus dichtem Jutestoff gebracht, dieses fest zugebunden und mit einer Holzetikette versehen, welche die Nummer der Düngung und der Versuchsreihe trägt.

6. Das Ausstreuen der Düngermischungen.

Sind die Düngemittel auf den Acker gefahren, so legt man auf jede Parzelle das betreffende Düngersäckchen und vergleicht, nachdem dies geschehen ist, nochmals sorgfältig die Nummern der Säckchen mit denen der Parzellen. Von Pflock zu Pflock wird jetzt eine Schnur gespannt und entweder überall rechts oder überall links von der Schnur eine schmale Furche gezogen, um die Grenzen genau zu bezeichnen. Die auszustreuende Düngermischung bringt man dann in eine Streuschüssel, eine Schüssel aus Zinkblech, die mit Riemen versehen ist und umgehängt wird. Es ist selbstverständlich darauf zu achten, dafs das Säckchen vollkommen entleert wird; man wendet es und klopft es gut aus.

Die Mischung mufs so feucht sein, dafs sie nicht staubt. Ist sie zu trocken, so mische man feuchte Erde bei. Das Mischen mit Erde aber ist mit grofser Sorgfalt auszuführen und dadurch zu vervollständigen, dafs man die Mischung wiederholt von der einen Schüssel in eine zweite schüttet und nach jedesmaligem Umschütten sorgfältig mit den Händen mengt.

Das Streuen mufs durch einen geschickten Säer vorgenommen werden, der in Längs- und Quergängen den Dünger auf das gleichmäfsigste über die Fläche verteilt. Nähert er sich der Grenze, so ist in gebückter Stellung zu streuen und die Hand bis nahe an die Oberfläche des Bodens zu bringen. Bei windigem Wetter streue man nicht. Ist vollkommen windstilles Wetter nicht abzuwarten, so streue man mit gröfster Vorsicht, die Hand möglichst nahe über dem Boden bewegend. Auch streue man nicht unmittelbar nach Regen oder bei eintretendem Tauwetter. Der Boden mufs so weit abgetrocknet sein, dafs er nicht schmiert. Nach geschehenem Streuen sammelt man die leeren Säckchen und wäscht sie sofort und sorgfältig aus, damit sie nochmals verwendet werden können. Bleiben sie länger unausgewaschen liegen, so werden sie mürbe und zerreifsen beim zweiten Gebrauch.

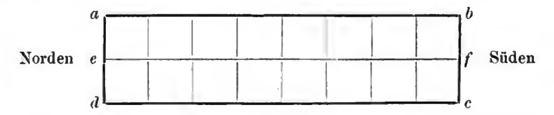
Es bleibt hier noch die wichtige Frage zu besprechen, ob man die Düngemittel bis hart an die Grenze der Parzellen oder bis zu welchem Abstand von denselben streuen soll.

Es ist das Folgende hierüber zu sagen.

Wenn die Düngemittel auf die rauhe Furche gestreut und

nur durch Eineggen — das sogenannte „Schleifen“ des Ackers ist überhaupt auszuschliefsen — mit dem Boden vermengt werden sollen, oder wenn es sich nur um Kopfdüngungen mit Chilisalpeter handelt, so kann man die Düngemittel bis auf etwa 10 cm Grenzabstand streuen. Man wird, wenn man die Entwicklung der Pflanzen verfolgt, wahrnehmen, dafs die Grenzen mit grofser Schärfe eingehalten werden. Voraussetzung aber ist hierbei, dafs der betreffende Versuch sich auf nur ein Jahr erstreckt. Ist es Absicht, den Versuch mehrere Jahre auf den gleichen Parzellen fortzusetzen oder soll der Acker nach geschehener Düngung noch gepflügt werden, so hat man dem Umstand Rechnung zu tragen, dafs der Pflug um etwa 40 cm weit die Krume vor sich herschiebt und an der einen Grenze sie um 20 bis 40 cm weit zur Seite wirft. Wir lassen daher, sobald es sich um mehrjährige Versuche handelt oder der Acker nach geschehener Düngung noch gepflügt werden soll, an jeder Seite der Parzelle einen 40 cm breiten Rand ohne Düngung. Eine Verschleppung der Düngung von der einen Parzelle auf die andere findet dann nicht statt, denn weiter als bis zu 40 cm wird die Krume nicht durch den Pflug verschoben, die Düngung noch nicht einmal so weit, indem ja, sobald die Pflugschar in den Boden schneidet und die Erde hebt, der gröfsere Teil der ausgestreuten Düngermischung schon in die Furche oder in die sich bildenden Risse der gelockerten Erde fällt.

Ganz selbstverständlich aber ist, dafs man auf sehr sorgfältige Pflugarbeit zu achten hat, besonders auf die folgenden Punkte:



Nehmen wir an, die vorstehende Zeichnung *abcd* stelle eine Versuchsfläche dar, die man aus einem gröfseren Ackerstück herausgeschnitten und in Parzellen zerlegt hat. Soll diese Fläche gepflügt werden, so hat man den links wendenden Pflug bei *a* einzusetzen, von *a* nach *b* und von *c* nach *d* usw. zu führen, so dafs schliefslich bei *ef*, der Grenze der beiden Parzellenreihen, eine Furche bleibt. Diese Furche ist bei dem nach-

folgenden Pflügen zu schliefsen. Man setzt den linkswerfenden Pflug bei *f* ein, führt ihn bis *e*, von *e* zurück nach *f* und so fort, bis die bei *ab* und *cd* gegebenen Furchen die Arbeit beenden.

Man wird erkennen, dafs auf dem durch die Punkte *abfe* begrenzten Stück beim ersten Pflügen die Krume der Parzellen um 40 cm von Norden nach Süden verschoben, beim zweiten Pflügen von Süden nach Norden zurückgeschoben wird, und dafs auf dem durch die Punkte *efcd* begrenzten Stücke beim ersten Pflügen die Krume der Parzellen um 40 cm von Süden nach Norden, beim zweiten Pflügen von Norden nach Süden zurückgeschoben wird. Hierbei ist selbstverständlich, dafs, wenn beim ersten Pflügen ein linkswendender Pflug gebraucht worden ist, ein solcher auch beim zweiten Pflügen zur Anwendung kommen mufs oder umgekehrt. Man hat entweder stets einen linkswendenden oder stets einen rechtswendenden Pflug zu wählen. Steht nur ein Wendepflug zur Verfügung, so hat man diesen entweder stets rechts- oder stets linkswendend zu gebrauchen. Besser aber ist es, man schliefst den Gebrauch eines Wendepflugs bei der Bearbeitung der Versuchsfläche ganz aus.

7. Die Bestellung der Versuchsfläche.

Es ist selbstverständlich, dafs alle Bestellungsarbeiten mit gröfster Sorgfalt und unter steter Aufsicht ausgeführt werden müssen. Nur vollkommen zuverlässige und geübte Arbeiter dürfen verwendet werden. Vorübergehend angenommenes Personal, Schulkinder, ausländische Arbeiter sind nicht zuzulassen. Sämtliche Arbeiten sind so einzurichten, dafs sie für die zusammengehörige Anzahl von Parzellen ohne Unterbrechung und möglichst innerhalb eines Tages zu Ende geführt werden. Kein Saatgut ist zu verwenden, dessen Qualität nicht zuvor geprüft worden ist. Kartoffeln sind stets unzerschnitten zu pflanzen, und die Sorten müssen rein sein. Die Körnersaat ist zu drillen. Hacken und Häufeln hat mittelst Handarbeit zu geschehen, und selbstverständlich sind auch bei der Erntenahme keine Maschinen zu verwenden. Unkrautvertilgung mittelst Eisenvitriol und anderer Ätzmittel ist nicht gestattet, da durch die Verwendung solcher Mittel Ungleichmäfsigkeiten entstehen. Durch sorgfältiges und rechtzeitiges Hacken, wenn nötig durch Ausrupfen,

sowie durch rechtzeitiges Pflügen und Eggen ist der Acker rein zu halten. Kartoffelkraut ist zu sammeln, selbstverständlich aber nicht auf dem Acker zu verbrennen, sondern zu entfernen. Ebenso sind Rübenköpfe und Rübenblätter sorgfältig zu sammeln und zu entfernen. Maulwürfe, Mäuse, Hamster sind nach Möglichkeit zu vertilgen.

8. Die Kopfdüngung mit Chilisalpeter.

Bei Verwendung von Chilisalpeter als Kopfdünger ist die Vorsicht zu gebrauchen, dafs man nicht auf beregnete oder betaute Pflanzen den Salpeter streut. Man wartet bis zur Mittagsstunde.

Die Pflanzen müssen vollständig abgetrocknet sein, damit das Salz nicht ätzend wirke.

9. Die Abgrenzung der Parzellen.

Zieht man von dem einen Grenzpfahl der Parzelle zum anderen eine Schnur, so hat man die Grenzlinien bezeichnet. Dies ist aber nicht ausführbar, wenn der Acker mit hochgewachsenen Halmfrüchten bestanden ist, besonders dann nicht, wenn teilweise Lagerfrucht eingetreten ist. Um bei der Erntenahme die Grenzen der Parzellen scharf einzuhalten, mufs man dieselben festlegen, nachdem die Pflanzen etwa 5 bis 7 cm hoch gewachsen sind. Man spannt von Pfahl zu Pfahl eine Schnur und zieht mit der Hacke, genau der Schnur folgend, entweder stets rechts oder stets links von der Schnur eine Furche. Die Furche findet sich bei der Erntenahme ohne Schwierigkeit wieder. Will man noch vorsichtiger sein, so kann man aufserdem die Schnur gespannt lassen, bis die Ernte folgt.

10. Die Ernte der Halmgewächse.

Die Halme werden mit der Sense geschnitten und hinter der Sense sogleich zu Garben gebunden. Das Garbengewicht ist auf dem Felde — am besten mittelst einer auf einen niedrigen Wagen gestellten Dezimalwage — unverzüglich festzustellen. Während des Schneidens entnimmt man etwa 6 Stellen einer jeden Parzelle Proben, deren Gesamtgewicht von der Parzelle 6 bis 7 kg betrage. Diese Probe bringt man in einen Sack, der die Nummer der betreffenden Parzelle sowohl auf einem

aufsen angebundenen als auch auf einem hineingeworfenen Holzbrettchen trägt. Der Sack wird mittelst Bindfaden verschlossen und sofort auf dem Felde genau gewogen. Wir stellen die Wage in einem Leinenzelt auf, um vor Wind geschützt zu sein. Die weitere Behandlung der Garben bleibt dem betreffenden Besitzer des Ackers überlassen; für den Versuch haben sie keine Bedeutung mehr, da für die Ermittlung des Verhältnisses von Körnern zu Stroh bezw. zur Feststellung der Körner- und Stroherträge der Parzellen die entnommenen Proben dienen, deren Behandlung weiter unten besprochen wird. Man hat nur noch dafür zu sorgen, dafs, falls der Düngungsversuch auf der gleichen Versuchsfläche fortgesetzt werden soll, die Garben sogleich abgefahren bezw. auf einen anderen Acker verbracht werden, damit sie auf dem Versuchsacker durch Körnerausfall usw. keine Ungleichmäfsigkeiten hervorrufen.

Wir haben festgestellt, dafs die beschriebene Art der Ernteermittlung — sorgfältigste Arbeit vorausgesetzt — sehr zuverlässig und genau ist. Läfst man das geschnittene Getreide erst einige Tage ausgebreitet auf dem Felde liegen, ehe man zur Wägung schreitet, so können durch teilweisen Körnerausfall grofse Fehler entstehen, und diese Fehlerquelle ist um so gröfser, als je nach Art und Stärke der Düngungen der Eintritt der Reife unter den einzelnen Versuchen um mehrere Tage abweichen kann und dementsprechend auch der durch Körnerausfall entstehende Fehler verschieden grofs sein mufs. Unter dem Einflufs von Regen, Sonne, Vogelfrafs und ungleichem Reifegrad können Fehler entstehen, die so grofs sind, dafs der ganze Versuch unbrauchbar wird. Aber auch das Abfahren des Gesamtertrags einer Parzelle und die Feststellung der Körner- und Stroherträge durch Ausdreschen der Gesamtmenge des Ertrags ist nicht zu empfehlen, denn der Körnerausfall, der beim Aufladen, Heimfahren, Abladen, Ausdreschen entsteht, kann so grofs sein, dafs ganz unbrauchbare Zahlen erhalten werden. Das sofort nach dem Schnitt vorzunehmende Binden und Wägen der Garben, unter sorgfältiger Entnahme einer Mittelprobe von jeder Einzelparzelle, ist unserer Erfahrung nach allein zu empfehlen.

11. Die Behandlung der auf dem Felde genommenen Getreideproben.

Die Säcke, welche die Mittelproben enthalten, werden in die Versuchsstation gebracht und in einem luftigen Speicher an Drähten aufgehängt. Nach 8 bis 14 Tagen — bei sonnigem Wetter bringen wir die Säcke öfter auf Gerüste, welche im Freien aufgeschlagen sind — können die Proben mit Hilfe einer Handdreschmaschine gedroschen werden. Jeder Sack wird zuvor genau gewogen, dann sein Inhalt in die Dreschmaschine gebracht und das Gewicht des leeren Sackes festgestellt. Das ausgedroschene Stroh wird dann auf der Häckselmaschine so kurz wie möglich geschnitten. Die Körner reinigt man mittelst einer kleinen Getreidereinigungsmaschine[1]) und vermischt die dabei gewonnene Spreu mit dem zerschnittenen Stroh. Von dieser Mischung wird eine Mittelprobe von 200 g zur Feststellung der Feuchtigkeit abgewogen und nach dem Trocknen für die vorzunehmenden chemischen Untersuchungen verwendet. Auch von den Körnern werden je 200 g zur Bestimmung der Feuchtigkeit sogleich abgewogen.

12. Die Berechnung von Körnern und Stroh auf lufttrockene Substanz.

Um Zahlenwerte zu erhalten, die in der landwirtschaftlichen Praxis geläufig und bequemer vergleichbar mit anderen Angaben sind, empfiehlt es sich, die Erträge an Stroh und Körnern nicht nur in Trockensubstanz, sondern auch in „lufttrockener Form" anzugeben. Als „lufttrocken" aber darf man nicht die direkt nach dem kürzeren oder längeren Trocknen gewonnene Substanz von bald höherem, bald geringerem Feuchtigkeitsgehalt verstehen. Wir nehmen vielmehr bei allen Getreidearten für Körner und Stroh einen Feuchtigkeitsgehalt von genau 14 % an, finden also die geerntete Menge an „lufttrockenen" Körnern und „lufttrockenem" Stroh dadurch, dafs wir die auf Trockensubstanz berechneten Erträge mit dem Faktor 1,1628 multiplizieren.

---

[1]) Patent-Getreidereinigungs- und Sortiermaschine „Ideal", Gebrüder Röber, Wutha.

13. Die Ernte der Rüben.

Nachdem die Rüben aus der Erde gehoben und die Blätter bezw. die Köpfe abgeschnitten sind, wird sofort das Erntegewicht von beiden für jede Parzelle festgestellt. Uns dient hierzu eine auf einen niedrigen Wagen gestellte Dezimalwage von 750 kg Tragkraft, auf deren Brücke ein eiserner Korb von 110 cm Länge, 75 cm Höhe und 87 cm Breite steht, der seitlich zu öffnen ist und zur Aufnahme von je 500 kg Rüben reicht. Jeder Parzelle wird eine Rübenprobe von 15 bis 20 kg und eine Blätterprobe von ungefähr 8 kg entnommen.

Von der Probenahme werden diejenigen Rüben ausgeschlossen, die unter den von der Parzelle geernteten als Ausnahmeexemplare anzusehen, also ausnehmend grofs oder ausnehmend klein sind. Es sind diejenigen Exemplare für die Probe zu wählen, die in weitaus gröfster Anzahl in dem Ertrag der Parzelle vertreten sind. Die Rübenproben wie auch die Blätterproben werden in zuvor gewogene Säcke gebracht, die innen und aufsen mit der Nummer der betreffenden Parzelle bezeichnet sind. Die Säcke werden zugebunden, auf dem Felde sogleich genau gewogen und ungesäumt in die Versuchsstation gebracht. Ist dies an dem Erntetage nicht mehr möglich, so sind die Säcke, welche die Blätterproben enthalten, auseinanderzulegen, damit sie sich nicht erwärmen, und am anderen Morgen abzufahren.

14. Verarbeitung der Rüben- und Blätterproben.

a) Blätterproben.

Die nach der Versuchsstation verbrachten Blätterproben sind ungesäumt zu verarbeiten. Jede Einzelprobe wird gewogen, auf der Häckselmaschine zerschnitten, die gehäckselte Substanz in eine Schale gebracht, sorgfältig durchmischt und eine Mittelprobe derselben von genau 1 kg abgewogen. Diese Probe dient zur Feststellung des Wassergehaltes und darauf zur Ausführung der analytischen Bestimmungen.

b) Rübenproben.

Die Rübenproben werden ebenfalls sogleich verarbeitet. Jede Probe wird gewaschen, abgetrocknet und gewogen. Jede Rübe wird dann der Länge nach geteilt, so dafs sie in Viertelteile zerfällt. Ein Viertel jeder Rübe wird mittelst eines geeigneten

Hobels oder einer Maschine in Schnitzel oder Scheiben zerschnitten. Die zerschnittene Masse wird sorgfältig durchmengt, eine Mittelprobe von genau 1 kg wird entnommen und zur Feststellung des Wassergehaltes und darauf zur Ausführung der analytischen Bestimmungen verwendet. Besteht die Probe aus Zuckerrüben, so wird ein zweites Viertel jeder Probe zu Brei gerieben und eine Mittelprobe des Breis zur Zuckerbestimmung verwendet.

15. Die Ernte der Kartoffeln.

Genau so wie die Rüben werden die Kartoffeln behandelt. Das Kartoffelkraut haben wir in der Regel nicht geerntet, da die Ertragsermittlung desselben meist nicht genau ausführbar ist und auch keine besondere Bedeutung hat. Wir sammeln das Kraut und entfernen es vom Acker. Die sorgfältig aus der Erde gelesenen Kartoffeln bleiben auf den betreffenden Parzellen möglichst einige Stunden liegen, damit nicht zuviel Erde an ihnen hafte. Dann werden sie zusammengelesen und gewogen. Von jeder Parzelle wird eine Probe von etwa 8 kg genommen, die, wie bei den Rüben angegeben, behandelt wird.

16. Die Ernte der Kleeäcker und Wiesen.

Kleeäcker und Wiesen werden zur üblichen Zeit geschnitten. Die von der Einzelparzelle geerntete Masse wird grün auf dem Felde gewogen. Wir bedienen uns dazu eines an den Ecken mit Leder eingefafsten und mit eisernen Ringen versehenen Leinentuchs von 2,25 m im Quadrat, welches 66 bis 70 kg der Pflanzenmasse fafst, und führen die Wägung mittelst einer Laufgewichtswage aus, die zwischen drei Holzstangen von 3 m Länge hängt. Eine 6 bis 8 kg starke Mittelprobe der Erntesubstanz wird in einen Sack gebracht, genau gewogen und, wie oben bei der Verarbeitung der Rübenblätter angegeben, behandelt. Von der gehäckselten Blattmasse wird je 1 kg zum Trocknen verwendet.

Trocknen der Erntemasse auf dem Acker oder der Wiese und darauffolgende Feststellung des Gewichtes ist nicht zu empfehlen. Durch Blätterverlust und allerlei Zufälligkeiten können Fehler entstehen, die zu unsicheren Ergebnissen führen.

17. Die Entnahme von Bodenproben.

Die Entnahme von Bodenproben geschieht auf folgende Weise: Man hebt mit Hilfe von Spaten und löffelförmiger Schaufel einen Schacht mit möglichst senkrechten Wänden aus, der bis zur Pflugtiefe reicht, sammelt die ausgehobene Erde in einen Karren, hebt an einer zweiten Stelle der Versuchsfläche ebensolchen Schacht aus, bringt die Erde in den Karren und verfährt so weiter, bis — je nach der Gröfse der Fläche — von 5 oder 10 oder 20 auf der Versuchsfläche möglichst gleichmäfsig verteilt liegenden Stellen Proben genommen sind. Die Proben werden zusammengebracht, sorgfältig durchmengt; eine Mittelprobe derselben im Gewicht von 5 bis 10 kg wird dann entnommen, in ein ungebrauchtes Säckchen gefüllt und zur Versuchsstation gebracht. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dafs das Säckchen durchaus sauber ist. Düngersäcke, auch wenn sie ausgewaschen sind, dürfen nicht verwendet werden.

Zur Vorbereitung für die weitere Untersuchung wird die Bodenprobe auf einer geeigneten, vollkommen sauberen Unterlage ausgebreitet und bei Zimmertemperatur liegen gelassen, bis sie trocken ist. Dann wird die Probe durch ein Blechsieb von 3 mm weiten Öffnungen gebracht. Den im Sieb verbleibenden Rückstand nennt man „Steine“ und das Siebprodukt „Feinboden“. Der Feinboden dient zur Ausführung der mechanischen und chemischen Analyse.

18. Die mechanische Analyse des Bodens.

Zur Ausführung der mechanischen Analyse dienen die folgenden Siebe:

1. Messingblechsiebe mit runden Öffnungen von 1, 2 und 3 mm Durchmesser.
2. Messingdrahtsieb Nr. 50 von Amandus Kahl in Hamburg mit Öffnungen von 0,35 bis 0,39 mm seitlich gemessen und 0,45 bis 0,50 mm diagonal gemessen.
3. Messingdrahtsieb Nr. 100 von Amandus Kahl in Hamburg (das sogenannte Feinmehlsieb für Thomasschlacke) mit Öffnungen von 0,14 bis 0,17 mm seitlich gemessen und 0,22 bis 0,24 mm diagonal gemessen.

4. Seidenflorsieb Nr. 16 von Ehrhardt und Metzger, Darmstadt, mit Öffnungen von 0,09 mm seitlich gemessen und 0,11 mm diagonal gemessen.

Sämtliche Siebe sind in Messing gefafst und haben einen Durchmesser von 16 cm. Die Höhe des Messingrandes beträgt 6 cm. Die Ausführung der Analyse geschieht, wie folgt:

500 g des lufttrockenen Feinbodens werden in eine Porzellanschale gebracht, mit ungefähr 1 Liter destillierten Wassers übergossen und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade stehen gelassen. Nach Verlauf von etwa zwei Stunden wird ein Absieben der Bodenprobe in der Weise vorgenommen, dafs man zunächst das unter 2 aufgeführte Sieb Nr. 50 über eine mit Wasser halb gefüllte Schale hält, den aufgeweichten Boden unter Nachspülen mit Wasser in das Sieb schüttet, dasselbe dann einige Zentimeter tief in das Wasser taucht und den Boden mit Hilfe eines Borstenpinsels so lange unter öfterem Heben und Senken des Siebes zerrührt, bis alle das Sieb passierbaren Teile durchgewaschen sind. Der Siebrückstand wird mit reinem Wasser abgespült, bei 100° Celsius getrocknet und gewogen. Das Siebprodukt wird dann unter Aufrühren und schliefslichem Nachspülen mit Wasser in das unter 3 aufgeführte Sieb Nr. 100 gebracht und genau so behandelt, wie vorstehend beschrieben wurde. Der Siebrückstand wird wieder bei 100° Celsius getrocknet und gewogen. Die Bodenteile, welche das Sieb Nr. 100 passiert haben, werden in das unter 4 aufgeführte Florsieb gespült, um in gleicher Weise auch durch dieses, und zwar unter Anwendung eines etwas weicheren Pinsels, gewaschen zu werden. Der Siebrückstand wird getrocknet und gewogen. Die Menge der Bodenteile, welche das Florsieb passiert haben, stellt man durch Verlustrechnung oder, wenn die Menge sehr gering ist, durch Absetzenlassen und Austrocknen fest. Um eine weitere Scheidung der im Sieb Nr. 50 zurückgebliebenen Bodenteile vorzunehmen, wird der getrocknete Rückstand mit den unter 1 aufgeführten Messingblechsieben von 1 und 2 mm weiten Öffnungen behandelt.

Die bei der vorstehend beschriebenen mechanischen Analyse des Bodens erhaltenen Produkte werden, wie folgt, bezeichnet:

1. Steinkies, d. i. das Produkt vom 3 mm-Sieb und Rückstand im 2 mm-Sieb.

2. Grobkies, d. i. das Produkt vom 2 mm-Sieb und Rückstand im 1 mm-Sieb.
3. Feinkies, d. i. das Produkt vom 1 mm-Sieb und Rückstand im Sieb Nr. 50.
4. Grobsand, d. i. das Produkt vom Sieb Nr. 50 und Rückstand im Sieb Nr. 100.
5. Feinsand, d. i. das Produkt vom Sieb Nr. 100 und Rückstand im Florsieb Nr. 16.
6. Staub, d. i. das Produkt vom Florsieb Nr. 16.

Der Staub kann weiter zerlegt werden in „Staubsand" und „Ton".

Zur Bestimmung des „Tons" wird ein Sedimentierzylinder benutzt. Der Zylinder hat eine Weite von 8 cm, eine Höhe von 35 cm und ist in einer Höhe von 29 cm (innen gemessen) mit einer Marke versehen. Als Verschlufs dient eine Messingkappe, in welche ein Heberrohr und ein Anblaserohr aus Messing eingelötet sind. Beide Rohre verlängert man durch angeschlossene Kautschukschläuche. Das an seinem unteren Ende kurz nach oben gebogene Heberrohr reicht so weit in den Zylinder, dafs die Rohröffnung sich 4 cm über dem Boden des Zylinders und 25 cm unter der am Zylinder angebrachten Marke befindet.

Die Bestimmung von „Ton" geschieht in folgender Weise:

Aus so viel lufttrockener Erde, als 50 g „Staub" entspricht, stellt man das Siebprodukt „Staub" her, spült dasselbe in den Zylinder, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, verschliefst den Zylinder mit einem Kautschukstopfen, schüttelt um und läfst 30 Minuten stehen. Dann wird der Kautschukstopfen abgenommen, die Messingkappe mit Heber- und Anblaserohr aufgesetzt, das Heberrohr durch Anblasen gefüllt und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abfliefsen lassen. Der Rückstand wird wieder mit Wasser bis zur Marke übergossen und dies Verfahren so oft wiederholt, bis die ablaufende Flüssigkeit klar ist. Der im Zylinder verbliebene Rückstand (Staubsand) wird in eine Porzellanschale gespült, bei 100° Celsius getrocknet und gewogen. Der Tongehalt wird durch Verlustrechnung ermittelt.

19. Die chemische Analyse des Bodens.

Die Bestimmung des Gehaltes an Phosphorsäure, Kali, Stickstoff, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Humus im Feinboden wird nach den bekannten analytischen Methoden ausgeführt. Zu bemerken bleibt nur, dafs unter „Phosphorsäure-, Kali-, Magnesia- und Kalkgehalt“ des Feinbodens diejenige Menge der genannten Stoffe verstanden wird, welche in Lösung geht, wenn man 200 g lufttrockenen Feinbodens unter häufigem Umschwenken 3 Stunden lang auf dem Wasserbade mit 400 ccm 10%iger Salzsäure (unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens) behandelt.

Bei der Herstellung des salzsauren Bodenauszugs hat man den Gehalt des Bodens an Karbonaten zu berücksichtigen, denn ein an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia reicher Boden würde in Berührung mit 10%iger Salzsäure einen Teil dieser Säure neutralisieren, und eine entsprechend schwächere Säure würde für die Phosphorsäure-, Kali- und Kalkverbindungen zur Einwirkung kommen. Um also stets gleiche Verhältnisse zu haben, in allen Fällen eine Säure von 10% zur Einwirkung zu bringen, ist es notwendig, zuvor die „Basizität“ des Bodens zu ermitteln und dann eine dieser Basizität entsprechend konzentriertere Säure zu verwenden. Wir bestimmen die Basizität des Bodens (ausgedrückt in Prozenten kohlensauren Kalks) in folgender Weise: 5 g Feinboden werden in ein Becherglas gebracht, mit 50 ccm Normalsalzsäure übergossen und unter öfterem Umrühren 2 Stunden stehen gelassen. Dann wird in ein 200 ccm-Kölbchen abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieses Filtrats werden mit Viertelnormalnatronlauge titriert. Zieht man die verbrauchten Kubikzentimeter Viertelnormalnatronlauge von 50 ab, so erhält man direkt den Gehalt des lufttrockenen Bodens an kohlensaurem Kalk in Prozenten.

Die Herstellung des salzsauren Bodenauszugs für die Bestimmung von Phosphorsäure, Kali und Kalk usw. ist jetzt einfach. Wir halten uns für diesen Zweck vorrätig:

1. eine 10%ige Salzsäure (spezifisches Gewicht = 1,049; 100 ccm = 10,5 g HCl enthaltend) und

2. eine 22,6 %ige Salzsäure (spezifisches Gewicht = 1,111; 100 ccm = 25,1 g HCl enthaltend). Enthält nun der zu untersuchende Boden keinen kohlensauren Kalk oder nur Spuren desselben, so werden einfach 200 g des lufttrocknen Feinbodens in einen Literkolben gebracht und mit 400 ccm 10 %iger Salzsäure übergossen. Nach dreistündigem Digerieren im Wasserbade unter öfterem Umschütteln wird erkalten gelassen, dann bis zur Marke aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert.

Enthält dagegen der zu untersuchende Feinboden kohlensauren Kalk, so bringt man auf je 1 % kohlensauren Kalk (nach obiger Methode bestimmt) 10 ccm der 22,6 %igen Salzsäure in ein 400 ccm-Kölbchen, füllt bis zur Marke mit 10 %iger Salzsäure auf, übergiefst mit diesem Säuregemisch die 200 g Feinboden und verfährt wie oben. Der abfiltrierte Salzsäurebodenauszug dient dann zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kali, Kalk und Magnesia nach den bekannten analytischen Methoden. Sämtliche Analysenbefunde sind auf Bodentrockensubstanz (bei 100° Celsius getrockneter Boden) zu berechnen.

Welchen Düngewert hat der Ammoniakstickstoff im Vergleich zum Chilisalpeter?

Der Preis des Ammoniakstickstoffs ist durchschnittlich höher als der des Salpeterstickstoffs. Dr. M. Weitz hat von 14 zu 14 Tagen die Preise berechnet, zu welchen das im Hamburger Hafen aus England einlaufende Ammoniaksalz und der in den gleichen Hafen aus Südamerika einlaufende Chilisalpeter notiert waren.

Aus dieser Berechnung ergibt sich, dafs im Mittel des Jahres 1903

1 kg Salpeterstickstoff mit 114 Pf.,
1 kg Ammoniakstickstoff mit 126 Pf.

bezahlt wurde und im April 1903 der Preisunterschied so grofs war, dafs sich

für 1 kg Salpeterstickstoff 112 Pf.
für 1 kg Ammoniakstickstoff 136 Pf.

berechneten.

Nun die Frage: Hat der Landwirt recht, wenn er den Ammoniakstickstoff höher als den Salpeterstickstoff bezahlt? Liefert der Ammoniakstickstoff höhere Erträge als der Salpeterstickstoff?

Versuche, welche Maercker seinerzeit ausgeführt hat, beantworten diese Frage mit Nein. Im Gegenteil. Im Mittel aller von Maercker und anderen ausgeführten Feldversuche hat 1 kg Ammoniakstickstoff nicht nur keine höheren, sondern erheblich geringere Erträge als 1 kg Salpeterstickstoff erbracht.

Aber die Versuche sind in der früher üblichen Art ausgeführt. Nicht exakt, nicht geprüft durch Parallelversuche. Daher denn auch viele Widersprüche. Die Fälle, in denen der Chilisalpeter erheblich besser als die entsprechende Menge Ammoniaksalz gewirkt hat, sind zwar die weitaus zahlreicheren, und das Mittel aller Versuche fällt sehr zugunsten des Salpeterstickstoffs aus, aber es kommen doch auch Fälle vor, in welchen der Ammoniakstickstoff besser als der Salpeterstickstoff gewirkt hat. Also es fehlt die Sicherheit. Und sie fehlt dem Landwirt um so mehr, als man von interessierter Seite bemüht ist, ihm die für Ammoniak günstigen Fälle vor Augen zu führen, die anderen dagegen seinem Gedächtnis zu entziehen.

Wir müssen also die Frage prüfen, ob die bessere Wirkung des Chilisalpeterstickstoffs Regel, und die bessere des Ammoniakstickstoffs Ausnahme oder ob und unter welchen Verhältnissen es umgekehrt ist. Nur durch sehr ausgedehnte und exakte Feldversuche läfst sich dies prüfen. Wir haben über diese Frage nach unserer im voraufgegangenen Abschnitt beschriebenen Methode in verschiedenen Wirtschaften und Gemarkungen des Grofsherzogtums Hessen im ganzen 57 Reihen von Feldversuchen mit zusammen 1074 Einzelparzellen ausgeführt, und über die Ergebnisse dieser Versuche ist eine ausführliche Darstellung im Heft 80 der „Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft" veröffentlicht.

Ich teile hier kurz das Folgende darüber mit. Zunächst eine kurze Angabe über

die bei den Versuchen befolgten Grundsätze.

1. Alle Arbeiten, welche die Versuche betrafen, das Abmessen und Abstecken der Parzellen, das Abwägen und Ausstreuen der Düngemittel usw., wurden von einem wohleingeschulten Personal der Versuchsstation vorgenommen und alle Bestellungs-, Kultur- und Erntearbeiten von der Versuchsstation aus überwacht bezw. unter ihrer Mitwirkung ausgeführt.
2. Die Grunddüngung, welche dem betreffenden Acker an Phosphorsäure, Kali oder auch an Kalk zu geben war, mufste so bemessen sein, dafs es den betreffenden Kultur-

pflanzen an den genannten Stoffen nicht fehlte; anderseits aber auch so, dafs kein nachteilig wirkender Überschufs gegeben wurde.

3. Die Stickstoffdüngungen waren so zu bemessen, dafs eine vollkommene Ausnutzung der Stickstoffgabe möglich war. Ein von den Pflanzen nicht zu verarbeitender Überschufs an Stickstoff mufste vermieden werden, da eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sonst nicht möglich war.

4. Die Anwendung der Stickstoffsalze hatte in möglichst verschiedener Weise zu geschehen. Die Salze mufsten teils in ganzer Menge bei der Einsaat oder vor der Einsaat, teils in Portionen, etwa die Hälfte bei der Einsaat, die Hälfte als Kopfdüngung, gegeben und bald früher, bald später, bald flacher, bald tiefer in den Boden gebracht werden, damit man erkennen konnte, welche Art der Verwendung unter den gegebenen Verhältnissen die geeignetste, welche dagegen die weniger geeignete war.

5. Da unter Umständen die Möglichkeit vorlag, dafs die Wirkung der Stickstoffdüngung bei der zunächst folgenden Kulturpflanze sich nicht völlig erschöpfte, eine sogenannte Nachwirkung also nicht ausgeschlossen war, und da ferner das Natron des Chilisalpeters einerseits eine vorteilhafte Wirkung auf die Entwicklung der Pflanzen ausüben, anderseits aber der Einflufs sehr starker Natrondüngungen auf die physikalische Beschaffenheit schwerer Böden nachteilig sein konnte, so war es notwendig, sich nicht auf einjährige Versuche zu beschränken, sondern — soweit die Möglichkeit dazu gegeben war und der betreffende Acker sich als brauchbar erwies — die Versuche auf den gleichen Parzellen mehrere Jahre hintereinander zu wiederholen. Etwaige Neben- oder Nachwirkungen der Stickstoffsalze mufsten dann ja um so deutlicher zum Ausdruck kommen.

6. Bei allen für die Versuche in Frage kommenden Punkten war stets zu berücksichtigen, dafs es sich um eine unmittelbar der Praxis dienende Aufgabe handelte; es mufsten alle Mafsnahmen, die in der landwirtschaftlichen Praxis nicht durchführbar sind, hier ausgeschlossen werden. Insbesondere waren alle Bestellungs- und Kulturarbeiten so

auszuführen, wie die landwirtschaftliche Praxis sie als rationell und im grofsen durchführbar erkannt hat.

Ich gebe nun eine tabellarische Zusammenstellung der Mittelergebnisse der Versuche, indem ich bezüglich alles Näheren über die Ausführung der Versuche und ihrer Einzelergebnisse auf die umfänglichen Mitteilungen in Heft 80 der „Arbeiten der D. L. G.“ [1]) verweise.

---

[1]) Verlag von Paul Parey, Berlin.

1. Versuche

Versuchsreihe Nr.	Jahr	Die Stickstoffdüngung wurde gegeben am	Stickstoff auf 1 a kg	Mehrertrag gegen stickstofffreie Düngung auf 1 ha: Salpeter-Düngung Stroh dz	Salpeter-Düngung Körner dz	Ammoniak-Düngung Stroh dz	Ammoniak-Düngung Körner dz
629	1899	25. Februar	0,250	11,6	4,1	7,9	3,5
630a	1899	25. Februar u. 27. April	0,250	16,3	6,9	14,4	6,6
		25. Februar	0,250	13,3	6,4	12,6	5,4
655a	1899	28. März	0,318	6,8	3,3	9,9	4,9
614c	1900	21. April	0,316	7,6	9,7	0,6	4,7
634b	1900	9. März u. 12. Mai	0,316	14,3	13,8	7,4	10,3
		9. März	0,316	12,0	13,1	5,5	4,9
635b	1900	9. März u. 12. Mai	0,316	11,6	7,6	3,8	1,9
		9. März	0,316	12,3	6,0	5,9	1,9
636b	1900	9. März u. 12. Mai	0,316	17,4	19,0	12,3	12,7
		9. März	0,316	22,2	14,7	15,2	12,3
631c	1901	19. März u. 13. Mai	0,311	17,4	6,6	9,1	2,7
		19. März	0,311	11,9	2,9	8,3	1,6
747a	1901	11. April u. 10. Mai	0,311	8,8	6,4	6,7	6,3
		11. April	0,311	6,3	6,5	6,6	6,3
772a	1901	11. April u. 10. Mai	0,311	10,3	9,0	4,9	5,2
		11. April	0,311	8,3	7,6	6,5	6,0
		11. April u. 10. Mai	0,311	12,9	10,7	5,6	5,8
		Mittel	0,303	12,3	8,6	8,0	5,7
Mittel unter Ausschlufs der Versuchsreihen 747a u. 772a			0,300	—	—	—	—

mit Gerste.

Stickstoff im Ertrage abzüglich stickstofffreier Düngung		1dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz hat erzeugt		Boden	Mit % kohlensaurem Kalk	Ausgeführt in
Salpeter- Düngung kg	**Ammoniak-** Düngung kg	**Chili-salpeter** Körner kg	**Ammoniaksalz** Körner kg			
0,120	0,098	254	217	Lehmiger Sandboden	0,35	Wolfskehlen
0,172	0,186	428	409	Lehmboden.	3,70	Wolfskehlen
0,190	0,148	397	335			
0,218	0,174	161	239	Schwerer Lehmboden	0,14	Neuhof
0,062	0,051	476	231	Lehmboden	0	Ernsthofen
0,304	0,177	677	505	Lehmboden	2,48	Wolfskehlen
0,261	0,114	643	240			
0,293	0,108	373	93	Lehmboden	3,09	Wolfskehlen
0,235	0,128	294	93			
0,367	0,261	932	623	Lehmboden	0,25	Wolfskehlen
0,336	0,210	721	603			
0,295	0,144	329	135	Lehmboden	5,37	Wolfskehlen
0,206	0,130	145	80			
—	—	319	314	Schwerer Lehmboden	3,10	Hof Hayna
—	—	324	314			
—	—	449	259	Schwerer Lehmboden	1,84	Hof Hayna
—	—	379	299			
—	—	533	289			
—	—	435	293	—	—	—
0,235	0,148	—	—	—	—	—

2. Versuche

Versuchsreihe Nr.	Jahr	Die Stickstoffdüngung wurde gegeben am	Stickstoff auf 1 a	Mehrertrag gegen stickstofffreie Düngung auf 1 ha			
				Salpeter-Düngung		Ammoniak-Düngung	
				Stroh	Körner	Stroh	Körner
			kg	dz	dz	dz	dz
631 a	1899	10. März u. 27. April	0,500	**7,2**	**8,9**	6,8	6,8
		10. März	0,500	**5,7**	**8,0**	6,6	4,8
632 a	1899	10. März u. 27. April	0,500	**19,9**	**17,2**	13,5	14,3
		10. März	0,500	**11,8**	**8,5**	13,8	7,5
639 a	1899	28. März u. 5. Mai	0,500	**12,3**	**7,2**	11,0	7,5
662 a	1899	5. April	0,318	**3,3**	**3,6**	3,6	2,8
695 a	1900	7. April	0,316	**13,0**	**10,8**	5,9	6,3
		7. April u. 11. Mai	0,474	**12,8**	**11,0**	8,7	9,9
		7. April u. 11. Mai	0,632	**13,2**	**11,8**	11,3	9,9
667 c	1901	13. April u. 9. Mai	0,467	**16,0**	**6,6**	10,5	5,3
		13. April	0,467	**22,0**	**7,6**	14,1	6,8
		Mittel	0,470	**12,5**	**9,2**	9,6	7,4
Mittel unter Ausschlufs der Versuchsreihe 662 a			0,486	—	—	—	—

Winterweizen.

Stickstoff im Ertrage abzüglich stickstofffreier Düngung		1 dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz hat erzeugt		Boden	Mit % kohlensaurem Kalk	Ausgeführt in
Salpeter- Düngung kg	**Ammoniak-** Düngung kg	**Chilisalpeter** Körner kg	**Ammoniaksalz** Körner kg			
—	—	200	47	Leichter Lehmboden	8,30	Wolfskehlen
—	—	210	7			
—	—	186	120	Schwerer Lehmboden	2,47	Hof Hayna
—	—	157	120			
—	—	160	60			
—	—	546	248	Lehmboden	11,53	Dilshofen
—	—	199	70			
—	—	179	145			
—	—	230	102	—	—	—

4. Versuche mit

Versuchsreihe Nr.	Jahr	Die Stickstoffdüngung wurde gegeben am	Stickstoff auf 1 a	Mehrertrag gegen stickstofffreie Düngung auf 1 ha: Salpeter-Düngung		Ammoniak-Düngung	
			kg	Stroh dz	Körner dz	Stroh dz	Körner dz
610 b	1899	2. März u. 30. März	0,477	13,9	12,6	22,1	9,0
627	1899	2. März u. 30. März	0,300	– 3,6	10,3	— 10,5	4,5
		2. März	0,300	13,5	11,3	– 0,9	3,7
628 a	1899	2. März u. 30. März	0,300	10,5	2,4	15,4	3,8
		2. März	0,300	14,8	3,6	15,9	4,0
630 b	1900	2. März u. 18. April	0,316	18,4	10,5	7,7	6,5
		2. März	0,316	18,7	9,8	8,1	4,1
637 b	1900	1. März u. 18. April	0,474	18,2	6,1	12,2	3,3
638 b	1900	1. März u. 18. April	0,474	29,1	14,1	16,0	9,2
		1. März	0,474	29,2	14,4	15,6	9,1
667 b	1900	1. März u. 18. April	0,474	17,2	9,8	13,4	7,6
		1. März	0,474	20,3	13,4	17,4	6,6
712 a	1900	2. April u. 17. April	0,474	17,5	10,0	4,6	5,7
			0,474	19,7	14,0	4,9	10,5
			0,474	14,5	10,3	6,5	7,3
			0,474	14,0	9,8	8,2	5,3
636 c	1901	9. März u. 10. April	0,311	14,1	7,3	11,9	5,7
		9. März	0,311	13,6	8,4	12,9	5,9
704 b	1901	8. März	0,310	7,2	4,8	13,6	8,0
		8. März u. 12. April	0,620	17,6	11,5	17,6	10,5
		8. März	0,620	10,9	7,9	17,1	9,7
709 b	1901	16. März	0,310	17,9	11,1	20,8	9,8
730 a	1901	9. März u. 10. April	0,465	14,9	5,4	5,9	5,1
		9. März	0,465	12,9	5,1	10,8	5,9
733 a	1901	7. März u. 4. April	0,465	24,4	14,2	23,5	12,3
		7. März	0,465	24,6	14,3	22,9	12,3
734 a	1901	7. März u. 4. April	0,465	26,1	19,2	23,9	10,6
		7. März	0,465	26,8	16,8	25,2	14,3
758 a	1901	5. März	0,155	7,8	3,8	6,7	2,3
		5. März u. 25. März	0,310	13,4	7,7	10,2	5,5
		5. März	0,310	12,2	7,1	11,9	5,8
		25. März	0,310	11,9	7,0	9,5	6,8
		25. April	0,310	2,8	6,5	3,8	5,5
		5. März u. 25. März	0,465	14,6	8,5	12,7	8,1
		5. März u. 25. März	0,465	17,1	10,0	18,0	10,5
		25. März u. 25. April	0,465	13,5	8,9	12,0	9,9
		Mittel	0,407	15,8	9,7	12,7	7,4
Mittel unter Ausschlufs der Versuchsreihen 709 b, 730 a, 733 a, 734 a, 758 a			0,417	—	—	—	—

Winterroggen.

Stickstoff im Ertrage abzüglich stickstofffreier Düngung		1dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz hat erzeugt		Boden	Mit % kohlensaurem Kalk	Ausgeführt in
Salpeter-Düngung kg	Ammoniak-Düngung kg	Chilisalpeter Körner kg	Ammoniaksalz Körner kg			
0,410	0,397	409	292	Sandboden	0	Arheilgen
0,145	—	532	233	Sandboden	0,34	Arheilgen
0,282	0,088	584	191			
0,148	0,179	124	196	Sandboden	0,16	Arheilgen
0,212	0,249	186	207			
0,214	0,061	515	319	Lehmboden	3,70	Wolfskehlen
0,170	0,079	481	201			
0,165	0,128	199	108	Sandboden	0,35	Arheilgen
0,405	0,278	461	301	Sandboden	0,16	Arheilgen
0,421	0,237	471	298			
0,217	0,194	320	249	Sandboden	0,08	Arheilgen
0,437	0,269	438	216			
0,226	0,119	327	186	Sandboden	0	Kranichstein
0,329	0,188	458	343			
0,185	0,106	337	239			
0,228	0,125	320	173			
0,127	0,099	364	284	Lehmboden	0,32	Wolfskehlen
0,137	0,098	419	294			
0,102	0,137	240	400	Sandboden	0,07	Darmstadt
0,284	0,209	288	263			
0,205	0,226	198	243			
—	—	555	490	Lehmiger Sandboden	0,12	Messel
—	—	180	170	Lehmboden	1,84	Wolfskehlen
—	—	170	197			
—	—	473	410	Sandboden	0,13	Arheilgen
—	—	477	410			
—	—	640	353	Sandboden	0	Arheilgen
—	—	560	477			
—	—	380	230	Sandboden	0,08	Kranichstein
—	—	385	275			
—	—	355	290			
—	—	350	340			
—	—	325	275			
—	—	283	270			
—	—	333	350			
—	—	297	330			
—	—	373	281	—	—	—
0,240	0,173	—	—	—	—	—

5. Versuche mit

Versuchsreihe Nr.	Jahr	Die Stickstoffdüngung wurde gegeben am	Stickstoff auf 1 a kg	Mehrertrag gegen stickstofffreie Düngung auf 1 ha: Salpeter-Düngung Knollen dz	Ammoniak-Düngung Knollen dz
637 a	1899	8. Mai u. 16. Juni	0,300	28	35
		8. Mai	0,300	37	51
638 a	1899	27. April u. 16. Juni	0,300	44	36
		27. April	0,300	99	19
704 a	1900	5. Mai	0,316	78	66
		5. Mai u. 5. Juni	0,632	132	106
		5. Mai	0,632	120	112
522 g	1901	7. Mai u. 31. Mai	0,623	58	69
523 g	1901	7. Mai u. 31. Mai	0,623	61	33
638 c	1901	9. Mai u. 4. Juni	0,623	44	34
		9. Mai	0,623	38	36
		9. Mai u. 4. Juni	0,623	51	40
		9. Mai	0,623	53	49
		Mittel	0,501	65	53
Mittel unter Ausschlufs der Versuchsreihe 637 a			0,538	—	—

Kartoffeln.

Stickstoff im Ertrage abzüglich stickstofffreier Düngung: Salpeter-Düngung kg	Stickstoff im Ertrage abzüglich stickstofffreier Düngung: Ammoniak-Düngung kg	1 dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz hat erzeugt: Chilisalpeter Knollen dz	1 dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz hat erzeugt: Ammoniaksalz Knollen dz	Boden	Mit % kohlensaurem Kalk	Ausgeführt in
—	—	**14,47**	18,08	Sandboden	0,35	**Arheilgen**
—	—	**19,12**	26,35			
0,215	0,177	**22,78**	18,60	Sandboden	0,16	**Arheilgen**
0,383	0,134	**51,15**	9,82			
0,196	0,127	**38,26**	32,37	Sandboden	0,07	**Darmstadt**
0,331	0,295	**32,37**	26,00			
0,341	0,278	**29,43**	27,47			
0,288	0,327	**14,43**	17,17	Sandboden	0,07	**Darmstadt**
0,329	0,078	**15,18**	8,21	Sandboden	0,07	**Darmstadt**
0,126	0,158	**10,95**	8,46	Sandboden	0,10	**Arheilgen**
0,144	0,140	**9,45**	8,96			
0,183	0,188	**12,69**	9,95			
0,159	0,161	**13,19**	12,19			
—	—	**21,80**	17,20	—	—	—
0,245	0,188	—	—	—	—	—

6. Versuche mit

Versuchsreihe Nr.	Jahr	Die Stickstoffdüngung wurde gegeben am	Stickstoff auf 1 a kg	Mehrertrag gegen stickstofffreie Düngung auf 1 ha: Salpeter-Düngung Blätter dz	Salpeter-Düngung Rüben dz	Ammoniak-Düngung Blätter dz	Ammoniak-Düngung Rüben dz
635 a	1899	10. März u. 25. Mai	0,500	15	70	−5	−38
		10. März	0,500	18	82	6	5
636 a	1899	10. März u. 25. Mai	0,500	33	43	28	43
		10. März	0,500	61	87	43	79
630 c	1901	25. April u. 28. Mai	0,623	33	108	17	48
		25. April	0,623	25	98	6	24
		25. April u. 28. Mai	0,623	37	123	15	66
		25. April	0,623	33	123	7	50
763 a	1901	20. April	0,234	13	67	−24	58
		20. April u. 11. Juni	0,467	24	105	23	94
		20. April u. 11. Juni	0,467	51	92	59	72
		20. April	0,467	53	78	33	46
		20. April u. 11. Juni	0,623	95	81	79	61
		Mittel	0,519	38	89	22	47

Zuckerrüben.

Stickstoff im Ertrage abzüglich stickstofffreier Düngung		1 dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz hat erzeugt		Boden	Mit % kohlensaurem Kalk	Ausgeführt in
Salpeter- Düngung kg	**Ammoniak-** Düngung kg	**Chilisalpeter** Rüben dz	**Ammoniaksalz** Rüben dz			
0,645	0,162	**21,70**	—	Lehmboden	3,09	Wolfskehlen
0,501	0,139	**25,42**	1,55			
0,258	0,248	**13,33**	13,33	Lehmboden	0,25	Wolfskehlen
0,569	0,338	**26,97**	24,49			
0,300	0,148	**26,87**	11,94	Lehmboden	7,80	Wolfskehlen
0,254	0,045	**24,38**	5,97			
0,351	0,139	**30,60**	16,42			
0,339	0,115	**30,60**	12,44			
0,270	0,106	**44,38**	38,42	Schwerer Lehmboden	0,49	Wickstadt
0,386	0,429	**34,85**	31,20			
0,407	0,354	**30,54**	23,90			
0,364	0,245	**25,89**	15,27			
0,658	0,549	**20,15**	15,18			
0,408	0,232	**27,36**	17,51	—	—	—

7. Versuche mit

Versuchsreihe Nr.	Jahr	Die Stickstoffdüngung wurde gegeben am	Stickstoff auf 1 a	Mehrertrag gegen stickstofffreie Düngung auf 1 ha: Salpeter-Düngung		Ammoniak-Düngung	
				Blätter	Rüben	Blätter	Rüben
			kg	dz	dz	dz	dz
634 a	1899	17. Juni u. 10. Juli	0,700	11,0	153	3,0	27
		17. Juni	0,700	6,0	164	4,0	29
665 a	1899	5. Juni u. 15. Juli	0,953	18,0	133	8,0	37
666 a	1899	5. Juni u. 12. Juli	0,953	22,0	191	17,0	30
667 a	1899	19. Juni u. 8. Juli	0,700	6,0	151	3,0	85
		19. Juni	0,700	18,0	215	8,0	103
631 b	1900	8. Juni u. 25. Juni	0,700	25,5	237	14,5	111
		8. Juni	0,700	16,0	190	15,5	137
709 a	1900	18. Juni u. 10. Juli	0,632	18,0	183	16,0	122
695 b	1901	24. April	0,311	9,0	117	8,0	77
		24. April u. 28. Mai	0,623	15,0	193	19,0	123
		24. April u. 28. Mai	0,934	22,0	286	26,0	215
766 a	1901	4. Mai u. 20. Juni	0,623	25,0	122	18,0	64
		4. Mai u. 20. Juni	0,934	32,0	190	31,0	126
767 a	1901	3. Mai	0,311	−3,0	81	−10,0	17
		3. Mai u. 21. Juni	0,623	19,0	125	8,0	79
		3. Mai	0,623	13,0	115	6,0	98
		3. Mai u. 21. Juni	0,934	25,0	141	7,0	125
		3. Mai u. 21. Juni	0,623	9,0	120	−7,0	88
773 a	1901	2. Juli	0,623	27,0	283	17,0	144
		28. Mai	0,623	29,0	254	11,0	182
784 a	1901	4. Mai	0,311	18,0	152	11,0	130
		4. Mai u. 10. Juni	0,623	24,0	203	18,0	138
		4. Mai	0,623	34,0	231	30,0	196
786 a	1901	24. Juni	0,310	13,0	124	9,0	118
		24. Juni u. 9. Juli	0,620	0	166	−18,0	111
		24. Juni	0,620	1,0	223	13,0	127
787 a	1901	12. Juli	0,620	35,0	141	26,0	98
		Mittel	0,652	18,0	174	12,0	105
Mittel unter Ausschlufs der Versuchsreihe 786 a			0,668	—	—	—	—

Futterrüben.

Stickstoff im Ertrage abzüglich stickstofffreier Düngung		1dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz hat erzeugt		Boden	Mit % kohlensaurem Kalk	Ausgeführt in
Salpeter-Düngung kg	Ammoniak-Düngung kg	Chilisalpeter Rüben dz	Ammoniaksalz Rüben dz			
0,309	0,105	**33,88**	5,98	Lehmboden	2,48	Wolfskehlen
0,277	0,091	**36,31**	6,43			
0,419	0,220	**21,63**	6,02	Sandiger Lehmboden	0,13	Offenthal
0,606	0,336	**31,07**	4,88	Lehmiger Sandboden	0,13	Dudenhofen
0,410	0,198	**33,44**	18,82	Sandboden	0,08	Arheilgen
0,470	0,325	**47,61**	22,81			
0,720	0,416	**52,48**	24,58	Lehmboden	4,89	Wolfskehlen
0,579	0,361	**42,07**	30,34			
0,406	0,329	**44,88**	29,92	Lehmiger Sandboden	0,18	Messel
0,196	0,126	**58,31**	38,38	Sandboden	0,12	Messel
0,323	0,202	**48,02**	30,60			
0,507	0,403	**47,46**	35,68			
0,230	0,039	**30,35**	15,92	Lehmboden	6,87	Wintersheim
0,396	0,206	**31,53**	20,91			
—	0,012	**40,37**	8,47	Kalkhaltiger Lehmboden	6,17	Wintersheim
0,385	0,255	**31,10**	19,65			
0,348	0,227	**28,61**	24,38			
0,520	0,219	**23,40**	20,74			
0,295	0,317	**29,86**	21,89			
0,454	0,247	**70,41**	35,83	Lehmboden	6,75	Wolfskehlen
0,351	0,247	**63,19**	45,28			
0,313	0,276	**75,76**	64,79	Sandboden	0	Kranichstein
0,479	0,325	**50,51**	34,33			
0,497	0,483	**57,47**	48,76			
—	—	**62,00**	59,00	Lehmboden	0,01	Ernsthofen
—	—	**41,50**	27,75			
—	—	**55,75**	31,75			
0,327	0,276	**35,25**	24,50	Lehmboden	0,05	Ernsthofen
—	—	**43,72**	27,09	—	—	—
0.409	0,250	—	—	—	—	—

Aus den vorstehenden Tabellen ergibt sich folgendes:

1. Versuche mit Gerste.

Ausgeführt auf 10 verschiedenen Äckern mit zusammen 157 Einzelparzellen. Aus den auf Seite 26 und 27 zusammengestellten Zahlen sind die folgenden Hauptergebnisse abzuleiten:

1. Unter den 18 vergleichbaren Versuchen hat in einem Fall das Ammoniaksalz, in 17 Fällen der Chilisalpeter die höchsten Erträge geliefert.
2. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzeugt worden:

   Salpeterdüngung **geteilt** gegeben . . . **507** kg Körner,
   „ ungeteilt „ . . . 415 „ „
   Ammoniaksalzdüngung **geteilt** gegeben . **336** „ „
   „ ungeteilt „ . 281 „ „

3. Im Mittel der 18 vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzielt worden:

   durch Chilisalpeter . . . 440 kg Körner,
   „ Ammoniaksalz . . . 292 „ „

   Setzt man den durch Chilisalpeter erzielten Ertrag an Gerstekörnern gleich 100, so hat das Ammoniaksalz **66** Ertrag geliefert.

4. Die Ausnutzung des Stickstoffs hat im Gesamtmittel betragen:

   bei Salpeterdüngung . . . 78 %
   „ Ammoniakdüngung . . . 49 %

   Setzt man die Ausnutzung des Salpeterstickstoffs gleich 100, so berechnet sich für den Ammoniakstickstoff eine Ausnutzung von **63**.

5. Im Durchschnitt aller Versuche hat je 1 dz Chilisalpeter erzeugt:

   505 kg Gerstekörner, wenn die Salpeterdüngung geteilt gegeben war (Mittel aus 8 Versuchen),
   379 „ „ wenn die Salpeterdüngung ungeteilt gegeben war (Mittel aus 10 Versuchen).

2. Versuche mit Hafer.

Ausgeführt auf 6 verschiedenen Äckern mit zusammen 76 Einzelparzellen. Aus den auf Seite 28 und 29 zusammengestellten Zahlen sind folgende Hauptergebnisse abzuleiten:

1. Unter den 11 vergleichbaren Versuchen hat in einem Fall das Ammoniaksalz, in 10 Fällen der Chilisalpeter die höchsten Erträge geliefert.
2. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzeugt worden:

   Salpeterdüngung **geteilt** gegeben . . . **343** kg Körner,
   „ ungeteilt „ . . . 255 „ „
   Ammoniaksalzdüngung **geteilt** gegeben . **277** „ „
   „ ungeteilt „ . 203 „ „

3. Im Mittel der 11 vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzielt worden:

   durch Chilisalpeter . . . 313 kg Körner,
   „ Ammoniaksalz . . . 252 „ „

   Setzt man den durch Chilisalpeter erzielten Ertrag an Haferkörnern gleich 100, so hat das Ammoniaksalz **81** Ertrag geliefert.

4. Die Ausnutzung des Stickstoffs hat im Gesamtmittel betragen:

   bei Salpeterdüngung . . . 53 %
   „ Ammoniakdüngung . . . 44 %

   Setzt man die Ausnutzung des Salpeterstickstoffs gleich 100, so berechnet sich für den Ammoniakstickstoff eine Ausnutzung von **83**.

5. Im Durchschnitt aller Versuche hat je 1 dz Chilisalpeter erzeugt:

   317 kg Haferkörner, wenn die Salpeterdüngung geteilt gegeben war (Mittel aus 6 Versuchen),
   294 „ „ wenn die Salpeterdüngung ungeteilt gegeben war (Mittel aus 5 Versuchen).

3. Versuche mit Winterweizen.

Ausgeführt auf 3 verschiedenen Äckern mit zusammen 68 Einzelparzellen. Aus den auf Seite 30 und 31 zusammengestellten Zahlen sind folgende Hauptergebnisse abzuleiten:

1. Unter den 8 vergleichbaren Versuchen hat in allen Fällen der Chilisalpeter besser gewirkt als das Ammoniaksalz.
2. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzeugt worden:
   Salpeterdüngung **geteilt** gegeben . . . **185** kg Körner,
   „ ungeteilt „ . . . 183 „ „
   Ammoniaksalzdüngung **geteilt** gegeben . **79** „ „
   „ ungeteilt „ . 71 „ „
3. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzielt worden:
   durch Chilisalpeter . . . 203 kg Körner,
   „ Ammoniaksalz . . . 86 „ „
   Setzt man den durch Chilisalpeter erhaltenen Ertrag gleich 100, so hat das Ammoniaksalz **42** Ertrag erbracht.
4. Im Durchschnitt aller Versuche hat je 1 dz Chilisalpeter erzeugt:
   185 kg Weizenkörner, wenn die Salpeterdüngung geteilt gegeben war (Mittel aus 3 Versuchen),
   256 „ „ wenn die Salpeterdüngung ungeteilt gegeben war (Mittel aus 5 Versuchen).

4. Versuche mit Winterroggen.

Ausgeführt auf 15 verschiedenen Äckern mit zusammen 329 Einzelparzellen. Aus den auf Seite 32 und 33 zusammengestellten Zahlen sind die folgenden Hauptergebnisse abzuleiten:

1. Unter den 36 vergleichbaren Versuchen hat in 7 Fällen das Ammoniaksalz, in 29 Fällen der Chilisalpeter die höchsten Erträge geliefert.

2. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzeugt worden:
   Salpeterdüngung **geteilt** gegeben . . . 389 kg Körner,
   „ ungeteilt „ . . . 394 „ „
   Ammoniaksalzdüngung **geteilt** gegeben . 278 „ „
   „ ungeteilt „ . 275 „ „
3. Im Mittel der 36 vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammonniaksalz erzielt worden:
   durch Chilisalpeter . . . 369 kg Körner,
   „ Ammoniaksalz . . . 282 „ „
   Setzt man den durch Chilisalpeter erzielten Ertrag gleich 100, so hat das Ammoniaksalz **76** Ertrag geliefert.
4. Die Ausnutzung des Stickstoffs hat im Gesamtmittel betragen:
   bei Salpeterdüngung . . . 58 %
   „ Ammoniakdüngung . . 41 %
   Setzt man die Ausnutzung des Salpeterstickstoffs gleich 100, so berechnet sich für den Ammoniakstickstoff eine Ausnutzung von **72**.
5. Im Durchschnitt aller Versuche hat je 1 dz Chilisalpeter erzeugt:
   362 kg Roggenkörner, wenn die Salpeterdüngung geteilt gegeben war (Mittel aus 20 Versuchen),
   387 „ „ wenn die Salpeterdüngung ungeteilt gegeben war (Mittel aus 16 Versuchen).

5. Versuche mit Kartoffeln.

Ausgeführt auf 6 verschiedenen Äckern mit zusammen 104 Einzelparzellen. Aus den auf Seite 34 und 35 zusammengestellten Zahlen sind die folgenden Hauptergebnisse abzuleiten:

1. Unter den 13 vergleichbaren Versuchen hat in 3 Fällen das Ammoniaksalz, in 10 Fällen der Chilisalpeter die höchsten Erträge geliefert.

2. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzeugt worden:

Salpeterdüngung **geteilt** gegeben. .	**18.64**	dz Kartoffeln,
„ ungeteilt „ . .	24,47	„ „
Ammoniaksalzdüngg. **geteilt** gegeben	**16.22**	„ „
„ ungeteilt „ .	16.96	„ „

3. Im Mittel sämtlicher 13 vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzielt worden:

durch Chilisalpeter . . .	20,11	dz Kartoffeln.
„ Ammoniaksalz. . .	16,40	„ „

Setzt man den durch Salpeter erzielten Ertrag gleich 100, so hat das Ammoniaksalz **82** Ertrag erbracht.

4. Die Ausnutzung des Stickstoffs hat im Gesamtmittel betragen:

bei Salpeterdüngung . . .	46 %
„ Ammoniakdüngung . .	35 %

Setzt man die Ausnutzung des Salpeterstickstoffs gleich 100, so berechnet sich für den Ammoniakstickstoff eine Ausnutzung von **76**.

5. Im Durchschnitt aller Versuche hat je 1 dz Chilisalpeter erzeugt:

17,55 dz Kartoffeln,	wenn die Salpeterdüngung geteilt gegeben war (Mittel aus 7 Versuchen),
26,77 „ „	wenn die Salpeterdüngung ungeteilt gegeben war (Mittel aus 6 Versuchen).

6. Versuche mit Zuckerrüben.

Ausgeführt auf 4 verschiedenen Äckern mit zusammen 93 Einzelparzellen. Aus den auf Seite 36 und 37 zusammengestellten Zahlen sind die folgenden Hauptergebnisse abzuleiten:

1. Unter den 13 vergleichbaren Versuchen hat in 12 Fällen der Chilisalpeter die höchsten Erträge geliefert. In dem 13. Fall ist die Wirkung zwischen Ammoniaksalz und Chilisalpeter gleich gewesen.

2. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzeugt worden:

Salpeterdüngung **geteilt** gegeben . . .	25,88	dz Rüben,
„ ungeteilt „ . . .	26,96	„ „
Ammoniaksalzdüngung **geteilt** gegeben	17,31	„ „
„ ungeteilt „	14,54	„ „

3. Im Mittel der 13 vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzielt worden:

durch Chilisalpeter . . .	26,58	dz Rüben,
„ Ammoniaksalz . . .	14,04	„ „

Setzt man den durch Chilisalpeter erzielten Ertrag gleich 100, so hat das Ammoniaksalz **53** Ertrag geliefert.

4. Die Ausnutzung des Stickstoffs hat im Gesamtmittel betragen:

bei Salpeterdüngung . . .	79 %
„ Ammoniakdüngung . .	45 %

Setzt man die Ausnutzung des Salpeterstickstoffs gleich 100, so berechnet sich für den Ammoniakstickstoff eine Ausnutzung von **57**.

5. Im Durchschnitt aller Versuche hat je 1 dz Chilisalpeter erzeugt:

25,43 dz Rüben,	wenn die Salpeterdüngung geteilt gegeben war (Mittel aus 7 Versuchen),
29,61 „ „	wenn die Salpeterdüngung ungeteilt gegeben war (Mittel aus 6 Versuchen).

7. Versuche mit Futterrüben.

Ausgeführt auf 13 verschiedenen Äckern mit zusammen 247 Einzelparzellen. Aus den auf Seite 38 und 39 zusammengestellten Zahlen sind die folgenden Hauptergebnisse abzuleiten:

1. Unter den 28 vergleichbaren Versuchen hat in allen Fällen der Chilisalpeter höhere Erträge erbracht als das Ammoniaksalz.
2. Im Mittel der vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzeugt worden:

Salpeterdüngung **geteilt** gegeben . . . **40,49** dz Rüben,
„ ungeteilt „ . . . 44,64 „ „
Ammoniaksalzdüngung **geteilt** gegeben . **21,85** „ „
„ ungeteilt „ 27,41 „ „

3. Im Mittel der 28 vergleichbaren Versuche sind durch je 1 dz Chilisalpeter bezw. durch die entsprechende Menge Ammoniaksalz erzielt worden:

   durch Chilisalpeter . . . 41,37 dz Rüben,
   „ Ammoniaksalz . . . 24,96 „ „

   Setzt man den durch Chilisalpeter erhaltenen Ertrag gleich 100, so hat das Ammoniaksalz **60** Ertrag erbracht.

4. Die Ausnutzung des Stickstoffs hat im Gesamtmittel betragen:

   bei Salpeterdüngung . . . 61 %
   „ Ammoniakdüngung . . 37 %

   Setzt man die Ausnutzung des Salpeterstickstoffs gleich 100, so berechnet sich für den Ammoniakstickstoff eine Ausnutzung von **61.**

5. Im Durchschnitt aller Versuche hat je 1 dz Chilisalpeter erzeugt:

   36,74 dz Rüben, wenn die Salpeterdüngung geteilt gegeben war (Mittel aus 15 Versuchen),
   51,78 „ „ wenn die Salpeterdüngung ungeteilt gegeben war (Mittel aus 13 Versuchen).

Mittelergebnisse der mit Gerste, Hafer, Weizen, Roggen, Kartoffeln, Zuckerrüben und Futterrüben ausgeführten Feldversuche.

Aus den vorstehend mitgeteilten Zahlen ergibt sich, dafs von 127 vergleichbaren Versuchen, die mit Halmgewächsen, Kartoffeln und Rüben ausgeführt waren, in 13 Fällen das Ammoniaksalz besser als der Chilisalpeter, in 114 Fällen der Chilisalpeter besser als das Ammoniaksalz gewirkt hat.

In der weitaus überwiegenden Anzahl der Fälle, in 90 Fällen von je 100, hat also der Chilisalpeter den höheren Ertrag erbracht. In der folgenden Tabelle stelle ich die aus den 127 Versuchen mit zusammen 1074 Einzelparzellen von je 1 a sich ergebenden Mittelzahlen zusammen.

	Je 100 kg Chilisalpeter bezw. die entsprechende Menge Ammoniaksalz haben erzeugt				Setzt man den durch Chilisalpeter erzielten Ertrag gleich 100, so hat die entsprechende Menge Ammoniaksalz ergeben		Die Stickstoffausnutzung hat betragen bei der Düngung mit		Setzt man die Salpeterausnutzung gleich 100, so hat die Ammoniakausnutzung betragen
	Chilisalpeter		Ammoniaksalz						
	Stroh bezw. Blätter kg	Körner bezw. Kartoffeln oder Rüben kg	Stroh bezw. Blätter kg	Körner bezw. Kartoffeln oder Rüben kg	Stroh bezw. Blätter	Körner bezw. Kartoffeln oder Rüben	Chilisalpeter %	Ammoniaksalz %	
Roggen . . .	602	**370**	484	**282**	80	**76**	56	41	**73**
Gerste. . . .	629	**440**	409	**292**	65	**66**	75	53	**70**
Hafer	427	**313**	325	**252**	76	**81**	53	44	**83**
Weizen . . .	488	**203**	242	**86**	50	**43**	—	—	—
Futterrüben	4279	**4136**	2853	**2497**	67	**60**	60	39	**65**
Zuckerrüben	1135	**2659**	6570	**1404**	58	**53**	79	45	**57**
Kartoffeln .	—	**2012**	—	**1641**	—	**82**	46	35	**76**

Hieraus ersieht man, dafs bei sämtlichen Früchten der durch Ammoniakstickstoff bewirkte Ertrag erheblich geringer gewesen ist als der durch Salpeterdüngung erzielte. Berechnet man das Mittel aus allen mit Hafer, Gerste, Weizen, Roggen, Kartoffeln, Zuckerrüben und Futterrüben von uns ausgeführten Versuchen, so hat der Ammoniakstickstoff **70** Ertrag an Körnern, Kartoffeln und Rüben erbracht, wenn man den durch Salpeterdüngung erzielten Ertrag gleich 100 setzt, und von je 100 Teilen in der Düngung gegebenen Stickstoffs sind in den Erträgen zurückerhalten:

bei Ammoniakdüngung . . . 43 Teile,
„ Salpeterdüngung . . . . 62 „

oder setzt man die Ausnutzung der Salpeterdüngung gleich 100, so berechnet sich die Ausnutzung des Ammoniakstickstoffs zu **70**.

Welche Schlüsse sind aus den Versuchsergebnissen für die landwirtschaftliche Praxis zu ziehen?

Unsere sehr umfassenden Feldversuche haben ergeben, dafs der Stickstoff des Ammoniaksalzes im Vergleich zum Stickstoff des Chilisalpeters im Mittel nur 70 erbracht hat, und nur 70 Ammoniakstickstoff durch die Pflanzen aufgenommen worden sind, wenn man die entsprechenden, bei Salpeterdüngung erhaltenen Zahlen gleich 100 setzt. Demnach würde der mittlere Düngewert des Ammoniakstickstoffs sich auf 70 berechnen, wenn man den Wert des Salpeterstickstoffs zu 100 annimmt. Oder wenn nach Weitz' Berechnung das Kilogramm Salpeterstickstoff im Jahre 1903 durchschnittlich 114 Pfennige gekostet hat, so hätte man den aus England importierten Ammoniakstickstoff mit nur 80 Pfennigen bezahlen dürfen, während er nach Weitz nicht 80, sondern 126 Pfennige gekostet hat. Der Stickstoff des schwefelsauren Ammoniaks wäre also im Durchschnitt um 46 Pfennige das Kilogramm bezw. um 58 % zu hoch bezahlt worden.

Sollen wir uns mit diesem Ergebnis begnügen? Nein. Wir müssen die Frage der Ammoniakdüngung auf das gründlichste durchforschen. Wir müssen die Ursache finden, auf welche die durchschnittlich geringere Wirkung des Ammoniakstickstoffs, die unsere Feldversuche ergeben haben, zurückzuführen ist.

Dies ist wichtig, denn es handelt sich ja nicht nur um die 1,500 000 dz Ammoniaksalz, die jährlich im Deutschen Reiche verbraucht werden. Der Stickstoff, der in Form von Knochenmehl, Peruguano, Fleischmehl, Hornmehl, Pudrette, Stallmist, Jauche, Gründünger usw. in den Boden gebracht wird, geht ja, soweit er nicht schon aus Ammoniakstickstoff besteht, in

Ammoniak über, und es ist wichtig, durch umfassende Forschung festzustellen:

1. bis zu welcher Höhe die Wirkung des Ammoniakstickstoffs im Vergleich zum Salpeterstickstoff gebracht werden kann, wenn für beide Stickstoffformen günstigste Verhältnisse vorliegen, und
2. welche Verhältnisse es sind, unter denen der Ammoniakstickstoff zu höchstmöglicher Wirkung kommt.

Es ist selbstverständlich, dafs diese Frage nicht auf dem Wege des Feldversuches, sondern nur durch Laboratoriums- und Gefäfsversuche gründlich geprüft werden kann.

Zunächst sei gefragt:

Wird der in den Boden gebrachte Ammoniakstickstoff ohne Rest in Salpeterstickstoff umgewandelt?

Die Frage, ob die Kulturpflanzen imstande sind, den Ammoniakstickstoff direkt aufzunehmen und zu verarbeiten, ist durch frühere Versuche verneint worden. Man hat allgemein den Lehrsatz aufgestellt, dafs das Ammoniak sich erst in Salpeterstickstoff umwandeln müsse, um als Pflanzennahrung zu dienen. Diesem Satz wird auf Grund neuer Versuche entgegengetreten. Die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen — die einen mehr, die anderen minder — sind nach W. Krüger imstande, nicht nur Salpeterstickstoff, sondern auch Ammoniakstickstoff direkt zur Erzeugung von organischer Substanz zu verwenden. Wir haben daher zu überlegen, ob und in welcher Beziehung die Frage der Ammoniaksalzdüngung hierdurch berührt wird.

Als bekannt darf ich voraussetzen, dafs das Ammoniak unter dem Einflufs von Bodenbakterien in Salpetersäure umgewandelt wird, und dafs die salpeterbildenden Bakterien sich in jedem Kulturboden finden. Es kommt nun darauf an, wie schnell die Salpeterbildung unter den Verhältnissen, wie der Kulturboden sie bietet, vor sich geht. Geht sie unter allen Umständen sehr schnell vor sich, so schnell, dafs der in den Boden gebrachte oder im Boden entstehende Ammoniakstickstoff sich schneller in Salpeterstickstoff verwandelt, als die Pflanze

ihn aufnehmen kann, so hat die Frage, ob dieser Umwandlungsprozefs notwendig oder nicht notwendig für die Stickstoffernährung ist, keine praktische Bedeutung. Geht aber die Salpeterbildung langsam vor sich, unter Umständen so langsam, dafs die Pflanzen auf einem mit Ammoniakstickstoff gedüngtem Boden hungern würden, wenn sie nicht imstande wären, das Ammoniak direkt in organische Substanz überzuführen, so hat die in Rede stehende Frage nicht nur theoretisches, sondern auch praktisches Interesse, indem man dann zu fragen hat: Verarbeitet die Kulturpflanze den Ammoniakstickstoff ebenso schnell und ebenso leicht wie den Salpeterstickstoff, oder ist es von Wert, Verhältnisse im Kulturboden herzustellen, die der Salpeterbildung Vorschub leisten? Für alle Fälle ist es notwendig, dafs wir den Verlauf der Umwandlung von Ammoniakstickstoff in Salpeterstickstoff genau verfolgen.

Ich frage daher zunächst:

> Können aus je 100 Teilen Ammoniakstickstoff 100 Teile Salpeterstickstoff im Kulturboden entstehen, oder entzieht sich ein Teil des Salpeterstickstoffs solchem Umwandlungsprozefs?

Wir haben über diese Frage schon vor 12 Jahren gearbeitet und diese Arbeiten jüngst durch neue umfassende Versuche ergänzt. Ich will aus den eingehenden Mitteilungen, die ich im Heft 80 der „Arbeiten der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft“ über unsere Versuche gegeben habe, hier einige kurze Mitteilungen machen. Zunächst sei hervorgehoben, dafs es uns nicht gelungen ist, aus je 100 Teilen mit Kulturboden vermengten Ammoniakstickstoffs mehr als im Höchstfall 93 Teile Salpeterstickstoff zu gewinnen. Selbst unter den herstellbar günstigsten Verhältnissen — lockere, humusreiche Erde, Zusatz von Kalkmergel, günstigste Bodentemperatur und starke Verdünnung der Ammoniaksalzlösung — war die Ausbeute nicht gröfser. 7, oder wir wollen rund 10 % annehmen, entziehen sich, wie auch unsere früheren Versuche ergeben haben, dem Umwandlungsprozefs. Wo diese 7 oder 10 % bleiben, weifs ich nicht. Wir haben diese Frage nicht verfolgt.

Bakteriologen behaupten, dafs bei Überführung des Ammoniaks in Salpetersäure ein geringer Anteil des Stickstoffs ent-

bunden werde und in elementarer Form entweiche. Andere behaupten, dafs bei dem gedachten Prozefs ein Teil des Stickstoffs in organische Substanz übergehe, und dafs eine Rückwandlung dieser Stickstoffform in Ammoniak und Salpetersäure sich äufserst langsam vollziehe. Für die landwirtschaftliche Praxis hat die Frage nach dem tatsächlichen Verbleib der 10 % Stickstoff geringe Bedeutung. Uns ist genug, zu wissen, dafs beim Übergang von Ammoniak in Salpetersäure rund 10 % Stickstoff sich dieser Umwandlung und auch der Aufnahme durch die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen — zunächst wenigstens — entziehen. Wir fragen nun weiter:

Wie schnell verwandelt sich das Ammoniak in Salpetersäure?

Man findet hier und da empfohlen, die Wintersaaten mit Ammoniaksalz zu düngen und den Chilisalpeter dabei zu meiden, indem man behauptet, der Salpeterstickstoff, soweit er nicht schon im Herbst von den Pflanzen aufgenommen werde, versickere im Winter, während das Ammoniak vom Boden gebunden werde, bis zum Frühjahr sich unverändert erhalte und erst mit Beginn der Vegetation und der Steigerung der Bodentemperatur in Salpeterstickstoff übergehe.

Hierzu bemerke ich, dafs die eine dieser Behauptungen richtig ist, und ich selber bin es gewesen, der davor gewarnt hat, den Herbstsaaten mehr Stickstoffsalz zu geben, als sie vor Eintritt der Winterruhe aufnehmen und verarbeiten können, denn die Gefahr ist grofs, dafs — besonders auf sehr leichtem Boden — die Winterniederschläge den Salpeterstickstoff auswaschen. Die andere Behauptung aber, die Behauptung, dafs im Herbst gegebene Ammoniaksalzdüngung Stickstoffverlusten nicht ausgesetzt sei, ist unrichtig. Wir haben festgestellt, dafs, wenn sehr günstige Verhältnisse vorlagen, von 100 Teilen Ammoniakstickstoff schon nach Ablauf von 12 Tagen 88 Teile in Salpeterstickstoff umgewandelt waren. Die Salpeterbildung geht in der Regel schnell vor sich, und durch unsere Düngungsversuche, auch durch Versuche von Gerlach in der Provinz Posen, ist gezeigt worden, dafs im Herbst gegebene Ammoniaksalzdüngungen meist wenig wirkten, mitunter so gut wie wirkungslos waren.

Wichtig aber ist, den Einflufs der einzelnen Faktoren auf den Salpeterbildungsprozefs zu kennen. Ich teile aus unseren Versuchsergebnissen folgendes darüber mit:

Der Einflufs der Bodenbeschaffenheit auf die Salpeterbildung.

Es wurde einerseits ein humusreicher Gartenboden, anderseits ein humusarmer Lehmboden mit Ammoniaksalz vermischt, in geeignete Glasgefäfse gefüllt und dem Salpeterbildungsprozefs überlassen. Bei diesen Versuchen ergab sich folgendes:

a. Wurde das Gemenge ins Kalthaus gestellt, so war die Salpeterbildung im Lehmboden nach . . . 84 Tagen noch **nicht** beendet,
im Gartenboden „ . . . 72 „ beendet.

b. Wurde das Gemenge mit Kalkmergel versetzt und ins Kalthaus gestellt, so war die Salpeterbildung
im Lehmboden nach . . . 84 Tagen,
„ Gartenboden „ . . . 60 „ beendet.

c. Wurde das Gemenge ins Warmhaus gestellt, so war die Salpeterbildung
im Lehmboden nach . . . 72 Tagen,
„ Gartenboden „ . . . 24 „ beendet.

d. Wurde das Gemenge mit Kalkmergel versetzt und ins Warmhaus gestellt, so war die Salpeterbildung
im Lehmboden nach . . . 48 Tagen,
„ Gartenboden „ . . . 12 „ beendet.

Unter allen bei den Versuchen hergestellten Verhältnissen vollzog sich also im humusreichen Gartenboden die Salpeterbildung erheblich schneller als im Lehmboden.

Der Einflufs des kohlensauren Kalks auf die Salpeterbildung.

Unsere Versuche haben über den Einflufs von kohlensaurem Kalk auf die Salpeterbildung folgendes ergeben:

a. Wurde das Gemenge von Lehmboden mit Ammoniaksalz ins Kalthaus gestellt, so war die Salpeterbildung
ohne Zusatz von Kalkmergel nach . . . 84 Tagen noch **nicht** beendet,
mit „ „ „ „ . . . 84 „ beendet.

b. Wurde das Gemenge von Lehmboden und Ammoniaksalz ins Warmhaus gestellt, so war die Salpeterbildung
ohne Zusatz von Kalkmergel nach . . . 72 Tagen,
mit „ „ „ „ . . . 48 „ beendet.

c. Wurde das Gemenge von Gartenboden mit Ammoniaksalz ins Kalthaus gestellt, so war die Salpeterbildung

ohne Zusatz von Kalkmergel nach . . . 72 Tagen,
mit „ „ „ „ . . . 60 „ beendet.

d. Wurde das Gemenge von Gartenboden und Ammoniaksalz ins Warmhaus gebracht, so war die Salpeterbildung

ohne Kalkmergel nach . . . 24 Tagen,
mit „ „ . . . 12 „ beendet.

Auch die folgenden Versuche geben über den Einfluſs des Kalkgehaltes des Bodens auf die Salpeterbildung einige Zahlen.

Fünf verschiedene Böden wurden (250 g Boden mit 100 mg Ammoniakstickstoff) mit Ammoniaksalz vermischt, und nach Ablauf von 28 Tagen wurde festgestellt, wieviel Salpeterstickstoff entstanden war. Wir fanden:

In einem Lehmboden mit 4,29 % kohlensauren Kalk:
ohne Mergelzusatz . . . . 73 mg Salpeterstickstoff,
nach Zusatz von 5 g Kalkmergel . . . . 85 „ „

In einem Tonboden mit 2,66 % kohlensauren Kalk:
ohne Mergelzusatz . . . . 80 mg Salpeterstickstoff,
nach Zusatz von 5 g Kalkmergel . . . . 85 „ „

In einem Sandboden mit 0,24 % kohlensauren Kalk:
ohne Mergelzusatz . . . . 17 mg Salpeterstickstoff,
nach Zusatz von 5 g Kalkmergel . . . . 81 „ „

In einem Sandboden mit 0,05 % kohlensauren Kalk:
ohne Mergelzusatz . . . . 13 mg Salpeterstickstoff,
nach Zusatz von 5 g Kalkmergel . . . . 73 „ „

In einem Sandboden mit 0,10 % kohlensauren Kalk:
ohne Mergelzusatz . . . . 40 mg Salpeterstickstoff,
nach Zusatz von 5 g Kalkmergel . . . . 87 „ „

Aus diesen Ergebnissen ersieht man, wie auſserordentlich groſs der Einfluſs des kohlensauren Kalks auf den Salpeterbildungsprozeſs ist. In dem Lehmboden mit 4,29 % kohlensauren Kalk und in dem Tonboden mit 2,66 % kohlensauren Kalk ist der Ammoniakstickstoff schnell in Salpeterstickstoff übergegangen, und es hat nicht viel ausgemacht, ob man diesen Böden noch Kalkmergel beifügte oder nicht. In dem an kohlensauren Kalk armen Sandboden aber hat sich das Ammoniak langsam in Salpeterstickstoff umgewandelt, wenn kein Kalkmergel zugefügt war, während nach Zusatz von Kalkmergel die Salpeterbildung schnell vor sich gegangen ist.

Es mag auffallend erscheinen, dafs ein nur 0,10 % kohlensauren Kalk enthaltender Sandboden den Ammoniakstickstoff erheblich schneller zur Umwandlung in Salpeterstickstoff hat kommen lassen als der 0,24 % kohlensauren Kalk enthaltende, also erheblich reichere Sandboden. Eine Erklärung aber ist in dem Umstande zu finden, dafs der Löslichkeitsgrad des im Boden vorhandenen kohlensauren Kalks ja sehr ungleich und damit auch der Grad der Wirksamkeit desselben sehr verschieden sein kann.

Der Einflufs der Wärme auf die Salpeterbildung.

Unsere Versuche haben über den Einflufs der Wärme folgendes ergeben:

a. In dem Gemenge von Lehmboden mit Ammoniaksalz war die Salpeterbildung

im Kalthaus nach . . . 84 Tagen noch **nicht** beendet,
„ Warmhaus „ . . . **72** „ beendet.

b. In dem Gemenge von Lehmboden, Ammoniaksalz und Kalkmergel war die Salpeterbildung beendet:

im Kalthaus nach . . . 84 Tagen,
„ Warmhaus „ . . . **48** „

c. In dem Gemenge von Gartenboden und Ammoniaksalz war die Salpeterbildung beendet:

im Kalthaus nach . . . 72 Tagen,
„ Warmhaus „ . . . **24** „

d. In dem Gemenge von Gartenboden mit Ammoniaksalz und Kalkmergel war die Salpeterbildung beendet:

im Kalthaus nach . . . 60 Tagen,
„ Warmhaus „ . . . **12** „

Der Einflufs der Konzentration der Ammoniaklösung auf die Salpeterbildung.

Wir haben einerseits 100 mg, anderseits 200 mg Ammoniakstickstoff mit je 300 g feuchter Erde vermischt, in dem einen Fall also eine verdünntere, im andern eine konzentriertere Ammoniaksalzlösung der Einwirkung der salpeterbildenden Bakterien ausgesetzt. Es zeigte sich dabei, dafs die Salpeterbildung in der weniger konzentrierten Lösung stets schneller verlief als in der konzentrierteren. Besonders dann traten grofse Unterschiede auf, wenn die weiteren Verhältnisse weniger günstig für

die Salpeterbildung waren, namentlich wenn es an Wärme im Boden fehlte. Folgender Versuch zeigt dies deutlich:

a. Bei Versuch 2 der Reihe 150a[1]) wurden die für Salpeterbildung günstigsten Verhältnisse hergestellt. Es war humusreicher Gartenboden mit Ammoniaksalz und Kalkmergel versetzt und die Mischung ins Warmhaus gestellt. Es zeigte sich dabei, dafs von je 100 Teilen Ammoniakstickstoff in Salpeterstickstoff umgewandelt waren:

	nach 12	24	36	48 Tagen
bei Zusatz von 100 mg Ammoniakstickstoff	88	88	89	89 Teile,
„ „ „ 200 „ „	72	85	86	86 „

Hier war also kaum ein Unterschied in der Salpeterbildung bei konzentrierterer und weniger konzentrierter Lösung aufgetreten.

b) Bei Versuch 4 der gleichen Reihe wurde die gleiche Mischung nicht ins Warmhaus, sondern ins Kalthaus gestellt. Es zeigte sich, dafs von je 100 Teilen Ammoniakstickstoff in Salpeterstickstoff umgewandelt waren:

	nach 12	24	36	48 Tagen
bei Zusatz von 100 mg Ammoniakstickstoff	5	13	26	83 Teile,
„ „ „ 200 „ „	2	3	5	38 „

Man sieht, wie aufserordentlich grofs die Unterschiede hier sind. Selbst nach 48 Tagen, als die geringere Ammoniakmenge sich schon fast vollständig in Salpeterstickstoff umgewandelt hatte, war die gröfsere Ammoniakmenge erst zur Hälfte in Salpeterstickstoff übergegangen. Die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure wird also unter sonst gleichen Verhältnissen um so schneller in der Ackerkrume vor sich gehen, je schwächer die Ammoniakgabe ist, je gleichmäfsiger man das Ammoniaksalz verteilt hat und je verdünnter die Lösung ist, die im Boden entsteht.

[1]) Heft 80 der Arbeiten der D. L. G.

Gefäfsversuche über den Düngewert des Ammoniakstickstoffs.

Aus unsern Arbeiten über die Umwandlung des Ammoniakstickstoffs in Salpetersäure, die ich oben besprochen habe, geht mit Bestimmtheit hervor, dafs aus 100 Teilen Ammoniakstickstoff, die in den Ackerboden gebracht werden, bis zu 93 Teile Salpeterstickstoff entstehen können.

Es würde nun anzunehmen sein, dafs 100 Teile Ammoniakstickstoff, da sie bis zu 93 Teile Salpeterstickstoff liefern, genau so viel Pflanzenmasse erzeugen wie 93 Teile in den Boden gebrachter Salpeterstickstoff. Um dies zu prüfen, müssen wir Verhältnisse wählen, die einen durch Versickerung in den Untergrund entstehenden Stickstoffverlust ausschliefsen. Versuche auf freiliegenden Äckern sind nicht anwendbar, denn bei diesen haben wir mit der Möglichkeit eintretender Stickstoffverluste zu rechnen, deren Gröfse im Einzelfall nicht ermittelt werden kann. Der Gefäfsversuch ist hier das einzig genaue und zuverlässige Forschungsmittel, und wir haben für notwendig gehalten, eine sehr grofse Anzahl solcher Versuche auszuführen, um die ganz naturgemäfs auftretenden Unregelmäfsigkeiten der Ergebnisse möglichst auszugleichen, denn selbst bei peinlichst genauer Ausführung der Versuche werden im Einzelfall Unregelmäfsigkeiten auftreten, die durch folgende Umstände bedingt sind:

1. Die Bakterien, welche das Ammoniak in Salpetersäure überführen, sind gegen Ungleichmäfsigkeiten in den äufseren Verhältnissen, namentlich gegen kleine Abweichungen im Feuchtigkeitsgrad, in der Durchlüftung des Bodens und vor allem der Wärme, empfindlich.
2. Mit Stickstoffsalz gedüngte Pflanzen nutzen den Stickstoffvorrat des Bodens, falls die angewandte Düngung noch

nicht zu ihrer Sättigung ausreicht, stärker aus als ungedüngte Pflanzen; das Mafs aber, in welchem sie den Stickstoffvorrat des Bodens ausnutzen, wird durch allerlei Umstände beeinflufst, die Zufälligkeiten unterworfen sind.

3. Wählt man verhältnismäfsig hohe Stickstoffgaben, so kann der Fall eintreten, dafs die mit Salpeter gedüngten Pflanzen gegen die mit Ammoniaksalz gedüngten zunächst etwas zurückbleiben, da die Kulturpflanzen, wie wir nachgewiesen haben, sehr konzentrierte Ammoniaksalzlösungen besser vertragen als Salpeterlösungen von gleichem Gehalt.

4. Je nachdem die Pflanzen in ihrer ersten Entwicklungszeit stärker oder schwächer mit Stickstoff ernährt werden, ändert sich das Verhältnis zwischen Wurzelmasse und oberirdischer Substanz. In dem einen Fall kann also ein gröfserer, in dem andern ein geringerer Bruchteil des zur Düngung verwendeten Stickstoffs in Form von Wurzelmasse im Boden bleiben, und dazu treten dann noch die allgemeinen Fehlerquellen, welchen auch der allergenaueste Versuch sich nicht ganz entziehen kann.

So wird man es denn begreiflich finden, dafs nicht bei jedem Einzelversuch das der Regel entsprechende Verhältnis zwischen Ammoniakstickstoff und Salpeterstickstoff genau zum Ausdruck kommt. Nur eine sehr grofse Anzahl möglichst sorgfältig ausgeführter Versuchsreihen, die zugleich mit verschiedenen Böden und verschiedenen Pflanzen ausgeführt werden, kann uns ein zuverlässiges Mittelergebnis liefern.

Noch eins ist zu bedenken: Führt man einen Düngungsversuch etwa mit Hafer aus, düngt man den Hafer einerseits mit Salpeterstickstoff, anderseits mit Ammoniakstickstoff, und erntet man ihn, nachdem er ausgereift ist, so erhält man als Erntemasse Stroh und Körner. Nun enthalten aber die Körner in 100 Teilen fünfmal so viel Stickstoff als das Stroh. Also ist die aus Stroh und Körnern bestehende Erntemasse, die man bei der einen Stickstoffdüngung erhält, mit der aus Stroh und Körnern bestehenden Erntemasse einer andern Stickstoffdüngung nur dann streng vergleichbar, wenn das Verhältnis zwischen Stroh und Körnern auf beiden Seiten gleich ist. Ist dies nicht der Fall, so liefert ein Vergleich zwischen der Gesamternte des

einen Versuchs und der Gesamternte des andern ein unrichtiges Ergebnis.

Man wird bei den in Rede stehenden Versuchen also nur dann zu klarem und sicherem Urteil gelangen, wenn man sich nicht darauf beschränkt, die erzielten Erträge an Stroh und Körnern festzustellen. Man hat auch den Stickstoffgehalt derselben zu ermitteln und zu berechnen, wieviel Stickstoff „geerntet" worden ist.

Fragen wir nun:

In welchem Mafse wird die Ammoniaksalzdüngung im Vergleich zur Salpeterdüngung durch landwirtschaftliche Kulturpflanzen ausgenutzt?

Wenn wir feststellen wollen, wieviel Stickstoff die Kulturpflanzen aus je 100 Teilen in den Boden gebrachten Ammoniakstickstoffs im Vergleich zu 100 Teilen Salpeterstickstoff aufnehmen bezw. in ihren Erträgen zurückliefern, so sei vorausgeschickt, dafs zur Beantwortung dieser Frage nur solche Versuche dienen können, bei welchen den Pflanzen keine überschüssige Menge von Stickstoff geboten wurde. Dies ist eigentlich selbstverständlich, aber die Erfahrung hat gelehrt, dafs es doch gut ist, besonders darauf aufmerksam zu machen.

Will man prüfen, mit wieviel Stickstoff eine Pflanze sich im Höchstmafs anreichern kann, so bietet man ihr einen Überschufs an Stickstoff. Will man dagegen prüfen, wieviel Stickstoff eine bestimmte Düngermenge der Pflanze zu liefern vermag, so mufs nicht die Düngermenge, sondern das Aufnahmevermögen der Pflanze im Übergewicht sein. Die Pflanze mufs hungrig, ihr Aufnahmevermögen ungesättigt bleiben. Selbstverständlich nur hungrig für Stickstoff. Von Kali, Phosphorsäure, Kalk, Wasser usw. mufs ihr so viel geboten werden dafs sie sich vollkommen damit sättigt, denn nur die mit Kali, Phosphorsäure usw. gesättigte Pflanze ist ja überhaupt imstande, Stickstoff aufzunehmen und zu verarbeiten.

Ich gebe nun eine Zusammenstellung der Mittelergebnisse von 13 Gefäfsversuchsreihen, von welchen 5 Reihen 3 und 4 Jahre lang in den gleichen Gefäfsen bezw. den gleichen Böden fortgeführt worden sind, und die ich in ihren Einzelheiten im Heft 80 der Arbeiten der D. L. G. beschrieben habe.

Versuchs-reihe Nr.	Versuchs-pflanze	Differenzdüngung Stickstoff als	g	Mittelerträge an Trockensubstanz: Stroh bezw. Kraut g	Mittelerträge an Trockensubstanz: Körner bezw. Möhren g	Mehrerträge gegen stickstofffreie Düngung: Stroh bezw. Kraut g	Mehrerträge gegen stickstofffreie Düngung: Körner bezw. Möhren g	Stickstoff in der Ernte: Stickstoff in der gesamten Ernte g	Stickstoff in der Ernte: Mehrernte an Stickstoff gegen stickstofffreie Düngung g
39 a	Hafer	—	0	10,4	4,5	—	—	0,101	—
		salpetersaures Natron	1,5	111,2	76,8	100,8	72,3	1,245	1,144
			2,0	135,7	96,4	125,3	91,9	1,573	1,472
		schwefels. Ammoniak	1,5	103,5	67,0	93,1	62,5	1,080	0,979
			2,0	128,0	94,9	117,6	90,4	1,536	1,435
		—	0	10,4	5,0	—	—	0,093	—
		salpetersaures Natron	1,5	118,5	83,7	108,1	78,7	1,345	1,252
		schwefels. Ammoniak	1,5	102,2	75,6	91,8	70,6	1,173	1,080
	Weifser Senf	(Nachwirkung) —	0	1,20	—	—	—	0,022	—
		salpetersaures Natron	1,5	1,28	—	0,08	—	0,021	— 0,001
			2,0	1,05	—	— 0,15	—	0,018	— 0,004
		schwefels. Ammoniak	1,5	1,27	—	0,07	—	0,019	— 0,003
			2,0	1,16	—	— 0,04	—	0,019	— 0,003
		—	0	1,12	—	—	—	0,020	—
		salpetersaures Natron	1,5	1,14	—	0,02	—	0,019	— 0,001
		schwefels. Ammoniak	1,5	1,22	—	0,10	—	0,019	— 0,001
39 b	Möhren	—	0	4,5	15,7	—	—	0,135	—
		salpetersaures Natron	1,5	49,2	125,0	44,7	109,3	1,388	1,253
			2,0	59,3	149,1	54,8	133,4	2,018	1,883
		schwefels. Ammoniak	1,5	50,1	113,5	45,6	97,8	1,333	1,198
			2,0	62,5	142,6	58,0	126,9	1,820	1,685
		—	0	4,7	15,6	—	—	0,133	—
		salpetersaures Natron	1,5	47,4	134,2	42,7	118,6	1,573	1,440
		schwefels. Ammoniak	1,5	49,1	115,5	44,4	99,9	1,315	1,182

39 c	Hafer	—	0	6,7	3,5	—	—	0,087	—
		salpetersaures Natron	1,5	132,1	76,4	125,4	72,9	1,322	1,235
			2,0	168,2	91,2	161,5	87,7	1,657	1,570
		schwefels. Ammoniak	1,5	113,3	68,9	106,6	65,4	1,178	1,091
			2,0	149,6	93,1	142,9	89,6	1,635	1,548
		—	0	5,5	3,4	—	—	0,071	—
		salpetersaures Natron	1,5	136,1	81,8	130,6	78,4	1,363	1,292
		schwefels. Ammoniak	1,5	115,5	71,8	110,0	68,4	1,201	1,130
39 d	Möhren	—	0	4,8	22,5	—	—	0,147	—
		salpetersaures Natron	1,5	37,1	131,4	32,3	108,9	1,351	1,204
			2,0	44,2	103,4	39,4	80,9	1,423	1,276
		schwefels. Ammoniak	1,5	42,3	139,9	37,5	117,4	1,475	1,328
			2,0	54,3	156,7	49,5	134,2	1,782	1,635
		—	0	5,7	25,0	—	—	0,181	—
		salpetersaures Natron	1,5	35,8	115,7	30,1	90,7	1,208	1,027
		schwefels. Ammoniak	1,5	42,3	136,2	36,6	111,2	1,398	1,217
77	Hafer	—	0	7,7	3,3	—	—	0,063	—
		salpetersaures Natron	1	71,9	43,9	64,2	40,6	0,735	0,672
	Sommer-weizen	—	0	10,0	3,4	—	—	0,086	—
		salpetersaures Natron	1	62,7	25,2	52,7	21,8	0,599	0,513
159 a	Hafer	—	0	6,2	2,9	—	—	0,063	—
		salpetersaures Natron	2	114,7	81,7	108,5	78,8	1,658	1,595
159 b	Hafer	—	0	8,7	5,5	—	—	0,093	—
		salpetersaures Natron	2	131,8	98,5	123,1	93,0	1,605	1,512
159 c	Hafer	—	0	16,4	13,4	—	—	0,243	—
		salpetersaures Natron (1. Nachwirkung)	2	21,3	18,7	4,9	5,3	0,329	0,086
159 d	Hafer	—	0	12,3	7,3	—	—	0,153	—
		salpetersaures Natron (2. Nachwirkung)	2	19,5	11,6	7,2	4,3	0,227	0,074

Versuchsreihe Nr.	Versuchspflanze	Differenzdüngung Stickstoff als	g	Mittelerträge an Trockensubstanz: Stroh bezw. Kraut g	Körner bezw. Rüben g	Mehrerträge gegen stickstofffreie Düngung: Stroh bezw. Kraut g	Körner bezw. Rüben g	Stickstoff in der Ernte: Stickstoff in der gesamten Ernte g	Mehrernte an Stickstoff gegen stickstofffreie Düngung g
165	Hafer	—	0	5,9	3,2	—	—	0,065	—
		salpetersaures Natron	0,5	53,8	32,6	47,9	29,4	0,522	0,457
			1,0	82,2	56,0	76,3	52,8	0,897	0,832
			1,5	102,7	76,7	96,8	73,5	1,313	1,248
			2,0	116,5	88,3	110,6	85,1	1,595	1,530
			2,5	116,4	92,2	110,5	89,0	1,922	1,857
			3,0	115,6	99,7	109,7	96,5	2,444	2,379
		schwefels. Ammoniak	0,5	44,2	26,1	38,3	22,9	0,418	0,353
			1,0	76,7	53,9	70,8	50,7	0,831	0,766
			1,5	101,1	73,6	95,2	70,4	1,158	1,093
			2,0	118,5	92,7	112,6	89,5	1,551	1,486
			2,5	126,3	102,5	120,4	99,3	1,918	1,853
			3,0	129,7	103,8	123,8	100,6	2,205	2,140
167 a	Hafer	—	0	5,2	2,9	—	—	0,058	—
		salpetersaures Natron	1	78,6	56,5	73,4	53,6	0,878	0,820
			2	117,3	87,4	112,1	84,5	1,474	1,416
167 b	Hafer	—	0	11,2	7,5	—	—	0,174	—
		salpetersaures Natron (1. Nachwirkung)	1	8,4	5,3	— 2,8	— 2,2	0,141	— 0,033
			2	10,5	9,3	— 0,7	1,8	0,232	0,058
167 c	Hafer	—	0	6,0	—	—	—	0,057	—
		salpetersaures Natron (2. Nachwirkung)	1	10,7	—	4,7	—	0,099	0,042
			2	11,3	—	5,3	—	0,105	0,048

183 a	Futter-rüben	—	0	15,7	71,8	—	—	0,696	—
		salpetersaures Natron	3	41,5	222,9	25,8	151,1	3,769	3,073
		schwefels. Ammoniak	3	39,4	153,6	23,7	81,8	2,694	1,998
183 b	Hafer	—	0	33,3	10,8	—	—	0,260	—
		salpetersaures Natron	3	250,4	146,3	217,1	135,5	2,683	2,423
		schwefels. Ammoniak	3	257,2	131,7	223,9	120,9	2,619	2,359
183 c	Hafer	—	0	29,4	17,0	—	—	0,311	—
		salpetersaures Natron	3	166,2	129,9	136,8	112,9	2,560	2,249
		schwefels. Ammoniak	3	160,9	121,8	131,5	104,8	2,257	1,946
183 d	Hafer	—	0	42,8	27,7	—	—	0,515	—
		salpetersaures Natron	3	173,0	149,7	130,2	122,0	3,060	2,545
		schwefels. Ammoniak	3	165,5	146,9	122,7	119,2	2,784	2,269
194	Hafer	—	0	28,9	20,9	—	—	0,299	—
		salpetersaures Natron	1	127,2	78,2	98,3	57,3	1,128	0,829
			3	199,3	157,8	170,4	136,9	2,377	2,078
		schwefels. Ammoniak	1	115,8	71,0	86,9	50,1	1,050	0,751
			3	209,5	152,0	180,6	131,1	2,510	2,211
198 a	Hafer	—	0	12,8	4,0	—	—	0,077	—
		salpetersaures Natron	2	94,7	79,1	81,9	75,1	1,537	1,460
		schwefels. Ammoniak	2	126,3	91,2	113,5	87,2	1,486	1,409
198 b	Hafer	—	0	7,0	3,7	—	—	0,073	—
		salpetersaures Natron	2	111,9	93,7	104,9	90,0	1,636	1,563
		schwefels. Ammoniak	2	105,1	72,0	98,1	68,3	1,332	1,259
198 c	Hafer	—	0	11,4	6,4	—	—	0,116	—
		salpetersaures Natron	2	98,2	86,7	86,8	80,3	1,777	1,661
		schwefels. Ammoniak	2	86,2	81,5	74,8	75,1	1,513	1,397

Versuchsreihe Nr.	Versuchspflanze	Differenzdüngung Stickstoff als	g	Mittelerträge an Trockensubstanz: Stroh bezw. Kraut g	Körner bezw. Möhren g	Mehrerträge gegen stickstofffreie Düngung: Stroh bezw. Kraut g	Körner bezw. Möhren g	Stickstoff in der Ernte: Stickstoff in der gesamten Ernte g	Mehrernte an Stickstoff gegen stickstofffreie Düngung g
198 d	Hafer	—	0	11,0	—	—	—	0,083	—
		salpetersaures Natron (Nachwirkung)	2	27,4	—	16,4	—	0,192	0,109
		schwefels. Ammoniak (Nachwirkung)	2	21,0	—	10,0	—	0,151	0,068
203	Möhren	—	0	2,1	11,5	—	—	0,090	—
		schwefels. Ammoniak	0,5	19,9	39,8	17,8	28,3	0,443	0,353
			1,0	31,3	54,1	29,2	42,6	0,807	0,717
			1,5	41,4	61,9	39,3	50,4	1,132	1,042
			2,0	51,8	52,6	49,7	41,1	1,302	1,212
			2,5	68,1	51,4	66,0	39,9	1,685	1,595
	Hafer	—	0	15,2	7,6	—	—	0,145	—
		salpetersaures Natron	0,5	57,9	33,1	42,7	25,5	0,568	0,423
			1,0	79,5	38,6	64,3	31,0	0,848	0,703
			1,5	86,6	56,3	71,4	48,7	1,216	1,071
			2,0	83,6	61,9	68,4	54,3	1,515	1,370
		schwefels. Ammoniak	0,5	50,4	27,5	35,2	19,9	0,437	0,292
			1,0	79,2	38,7	64,0	31,1	0,788	0,643
			1,5	100,6	50,6	85,4	43,0	1,084	0,939
			2,0	115,8	86,0	100,6	78,4	1,686	1,541

218a	Hafer	—	0	7,3	4,1	—	—	0,077	—
		salpetersaures Natron	0,25	20,4	13,4	13,1	9,3	0,206	0,129
			0,50	51,4	33,1	44,1	29,0	0,515	0,438
			0,75	70,2	44,5	62,9	40,4	0,697	0,620
			1,00	83,7	55,2	76,4	51,1	0,899	0,822
			1,25	94,3	67,8	87,0	63,7	1,077	1,000
			1,50	104,8	74,2	97,5	70,1	1,242	1,165
			1,75	113,5	80,1	106,2	76,0	1,418	1,341
			2,00	122,2	85,4	114,9	81,3	1,603	1,526
		schwefels. Ammoniak	0,25	23,8	14,0	16,5	9,9	0,215	0,138
			0,50	44,7	29,8	37,4	25,7	0,438	0,361
			0,75	61,6	43,1	54,3	39,0	0,611	0,534
			1,00	78,7	55,5	71,4	51,4	0,819	0,742
			1,25	89,4	61,0	82,1	56,9	0.947	0,870
			1,50	103,5	72,9	96,2	68,8	1,164	1,087
			1,75	112,9	80,9	105,6	76,8	1,395	1,318
			2,00	113,6	88,1	106,3	84,0	1,556	1,479
218b	Hafer	—	0	11,7	5,7	—	—	0,121	—
		salpetersaures Natron (Nachwirkung)	9[1])	54,8	31,3	— 38,8	— 14,3	0,659	— 0,309
		schwefels. Ammoniak (Nachwirkung)	9	61,1	31,5	— 32,5	— 14,1	0,710	— 0,258
223	Möhren	—	0	14,0	40,9	—	—	0,406	—
		salpetersaures Natron	1,5	58,2	157,2	44,2	116,3	1,807	1,401
			3,0	113,7	203,5	99,7	162,6	3,042	2,636
		schwefels. Ammoniak	1,5	57,7	132,0	43,7	91,1	1,622	1,216
			3,0	101,4	190,3	87,4	149,4	2,731	2,325

[1]) Für obenstehende Zusammenstellung und für die Analyse wurden die bei den 8 Düngungen eines jeden Düngemittels erhaltenen Erträge vereinigt.

Versuchs-reihe Nr.	Versuchs-pflanze	Differenzdüngung Stickstoff als	g	Mittelerträge an Trockensubstanz Stroh g	Körner g	Mehrerträge gegen stickstofffreie Düngung Stroh g	Körner g	Stickstoff in der Ernte: Stickstoff in der gesamten Ernte g	Mehrernte an Stickstoff gegen stickstofffreie Düngung g
226	Hafer	—	0	16,3	6,7	—	—	0,171	—
		salpetersaures Natron	1	105,4	53,2	89,1	46,5	1,053	0,882
			2	148,2	99,2	131,9	92,5	1,921	1,750
		schwefels. Ammoniak	1	99,2	55,4	82,9	48,7	1,009	0,838
			2	136,8	93,1	120,5	86,4	1,774	1,603
		—	0	18,0	7,4	—	—	0,199	—
		salpetersaures Natron	1	107,0	54,5	89,0	47,1	1,015	0,816
			2	145,6	97,8	127,6	90,4	1,802	1,603
		schwefels. Ammoniak	1	98,1	54,1	80,1	46,7	1,059	0,860
			2	138,4	96,6	120,4	89,2	1,903	1,704
		—	0	16,5	5,8	—	—	0,142	—
		salpetersaures Natron	1	96,2	56,7	79,7	50,9	0,995	0,853
			2	131,1	98,4	114,6	92,6	1,751	1,609
		schwefels. Ammoniak	1	88,3	56,2	71,8	50,4	1,002	0,860
			2	128,9	95,0	112,4	89,2	1,814	1,672
		—	0	17,8	6,3	—	—	0,157	—
		salpetersaures Natron	1	92,6	58,0	74,8	51,7	0,999	0,842
			2	128,7	98,2	110,9	91,9	1,912	1,755
		schwefels. Ammoniak	1	90,8	56,5	73,0	50,2	1,036	0,879
			2	125,9	98,2	108,1	91,9	1,794	1,637

229	Hafer	—	0	7,2	1,8	—	—	0,068	—
		salpetersaures Natron	0,25	28,3	11,8	21,1	10,0	0,235	0,167
			0,50	48,1	27,9	40,9	26,1	0,493	0,425
			0,75	63,6	38,6	56,4	36,8	0,670	0,602
			1,00	73,6	49,7	66,4	47,9	0,926	0,858
			1,25	76,9	57,5	69,7	55,7	1,066	0,998
			1,50	79,4	61,9	72,2	60,1	1,202	1,134
			1,75	81,2	71,0	74,0	69,2	1,516	1,448
			2,00	83,9	75,6	76,7	73,8	1,697	1,629
		schwefels. Ammoniak	0,25	27,8	12,3	20,6	10,5	0,247	0,179
			0,50	44,1	27,2	36,9	25,4	0,472	0,404
			0,75	60,0	39,9	52,8	38,1	0,704	0,636
			1,00	68,4	47,3	61,2	45,5	0,877	0,809
			1,25	75,4	54,0	68,2	52,2	0,992	0,924
			1,50	82,4	61,1	75,2	59,3	1,226	1,158
			1,75	82,0	66,1	74,8	64,3	1,414	1,346
			2,00	89,0	64,7	81,8	62,9	1,509	1,441
		—	0	7,2	2,2	—	—	0,073	—
		salpetersaures Natron	0,25	30,3	11,7	23,1	9,5	0,256	0,183
			0,50	47,5	26,0	40,3	23,8	0,455	0,382
			0,75	65,7	38,2	58,5	36,0	0,698	0,625
			1,00	73,3	50,1	66,1	47,9	0,888	0,815
			1,25	75,8	57,6	68,6	55,4	1,069	0,996
			1,50	76,8	58,1	69,6	55,9	1,216	1,143
			1,75	79,8	63,8	72,6	61,6	1,391	1,318
			2,00	83,3	65,5	76,1	63,3	1,577	1,504
		schwefels. Ammoniak	0,25	29,5	11,6	22,3	9,4	0,249	0,176
			0,50	45,2	26,2	38,0	24,0	0,463	0,390
			0,75	60,0	36,9	52,8	34,7	0,631	0,558
			1,00	66,8	47,8	59,6	45,6	0,878	0,805
			1,25	76,0	55,4	68,8	53,2	0,993	0,920
			1,50	79,4	61,5	72,2	59,3	1,160	1,087
			1,75	83,4	63,1	76,2	60,9	1,315	1,242
			2,00	86,9	63,0	79,7	60,8	1,470	1,397



Um deutlich vor Augen zu führen, wie mit der steigenden Düngung Ertrag und Stickstoffaufnahme genau Schritt gehalten haben, sind die Ergebnisse der Versuchsreihen 218 und 229 auf Seite 70 bis 72 graphisch dargestellt.

Aus den Ergebnissen der mitgeteilten Versuchsreihen berechnet sich folgendes:

1. Addiert man einerseits die in der Düngung gegebenen, anderseits die in den Erträgen abzüglich stickstofffreier Düngung erhaltenen Stickstoffmengen, so sind in Summa aller vergleichbaren Versuche

a. bei den Salpeterversuchen:
durch Düngung gegeben . . . **101,0** g Stickstoff,
in den Erträgen zurückerhalten . **81,008** „ „

b. bei den Ammoniakversuchen:
durch Düngung gegeben . . . **101,0** g Stickstoff,
in den Erträgen zurückerhalten. **75,611** „ „

Daraus berechnet sich, dafs
von je 100 Teilen i. d. Salpeterdg. gegeb. Stickstoffs **80** Teile,
„ „ 100 „ „ „ Ammoniakdg. „ „ **75** „
durch die Pflanzen aufgenommen bezw. in ihren Erträgen zurückgewonnen sind. Oder setzt man die bei Salpeterdüngung zurückgewonnene Stickstoffmenge gleich 100, so berechnet sich die bei Ammoniakdüngung zurückgewonnene auf **94**.

2. Die weitaus meisten unserer Gefäfsversuche haben wir mit Hafer ausgeführt. Aus der grofsen Anzahl dieser Versuche berechnet sich, dafs im Gesamtmittel
je 1 g Salpeterstickstoff . . . 58,03 g Haferstroh
und . . . . 42,53 „ Haferkörner,
je 1 g Ammoniakstickstoff . . 56,97 „ Haferstroh
und . . . . 41,33 „ Haferkörner
erzeugt hat. Auf je 100 Teile Stroh hat also
der Salpeterstickstoff . . . **73,3** Teile,
„ Ammoniakstickstoff . . **72,8** „
Körner erzeugt. Oder setzt man die vom Salpeterstickstoff erzielte Menge von Stroh und von Körnern gleich 100, so hat der Ammoniakstickstoff **98** Stroh und
97 Körner erzeugt.
Dies ist ein Ergebnis von überraschender Übereinstimmung. Im Mittel aller Versuche hat die Ammoniakdüngung mit

absoluter Genauigkeit in dem gleichen Verhältnis Stroh und Körner erzeugt, wie die Salpeterdüngung. Wenn man behauptet hat, die Salpeterdüngung erzeuge verhältnismäfsig mehr Stroh und weniger Körner als die Ammoniakdüngung, so ist diese Behauptung unrichtig. Beide Stickstoffformen erzeugen in absolut gleichem Verhältnis Stroh und Körner. Kommen Fälle in der Praxis vor, in welchen die Salpeterdüngung Stroh und Körner in anderem Verhältnis zueinander geliefert hat als die Ammoniakdüngung, so sind das Ausnahmefälle, die auf ganz andere Ursachen — meist auf eingetretene Lagerung des Getreides — zurückzuführen sind als auf einen vermeintlich besonderen Einflufs des Salpeterstickstoffs auf Erzeugung von Stroh.

Versuchsreihe 218.

Versuchsreihe 229. (**Ohne** Beidüngung von Mergel.)

Mehrerträge an

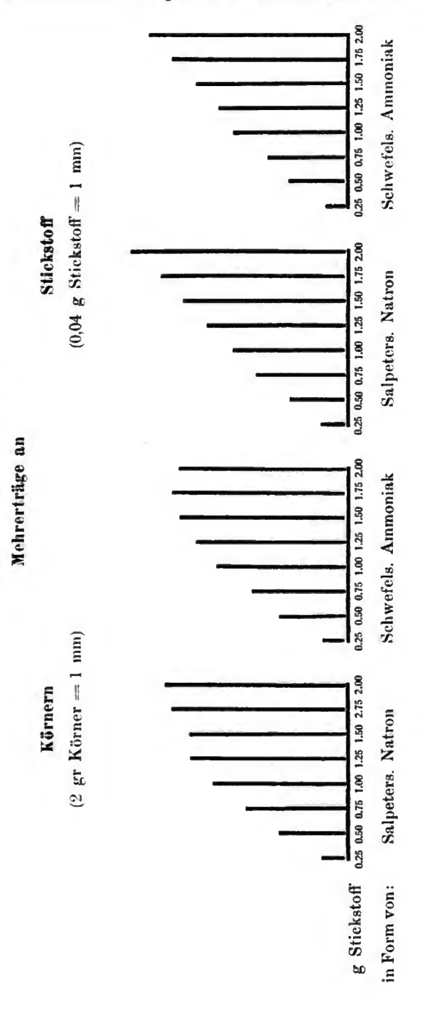
Körnern
(2 g Körner = 1 mm)

Stickstoff
(0,04 g Stickstoff = 1 mm)

g Stickstoff 0.25 0.50 0.75 1.00 1.25 1.50 1.75 2.00 | 0.25 0.50 0.75 1.00 1.25 1.50 1.75 2.00 | 0.25 0.50 0.75 1.00 1.25 1.50 1.75 2.00 | 0.25 0.50 0.75 1.00 1.25 1.50 1.75 2.00

in Form von: Salpeters. Natron | Schwefels. Ammoniak | Salpeters. Natron | Schwefels. Ammoniak

Versuchsreihe 229. (Mit Beidüngung von Mergel.)



Der Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Gefäfsversuche und denen der Feldversuche.

Die Frage, welche wir bearbeiten, liegt nun, wie folgt:

1. Im Mittel von 127 Feldversuchen mit zusammen 1074 Einzelparzellen, die wir mit Hafer, Gerste, Weizen, Roggen, Kartoffeln, Zuckerrüben und Futterrüben in ihren durchschnittlichen Ergebnissen oben mitgeteilt haben, berechnet sich, dafs der in Form von schwefelsaurem Ammoniak in den Boden gebrachte Stickstoff **70** Ertrag an Körnern, Kartoffeln und Rüben erbracht hat, wenn man den unter gleichen Verhältnissen erzielten Ertrag der Salpeterdüngung gleich 100 setzt. Und es berechnet sich ferner, dafs, wenn man den aus der Salpeterdüngung in den Erträgen zurückerhaltenen Stickstoff gleich 100 setzt, aus der Ammoniakdüngung **70** Stickstoff zurückerhalten sind.

2. Im Gegensatz hierzu stehen die bei unseren Gefäfsversuchen erhaltenen Ergebnisse. Im Mittel von 10 Gefäfsversuchsreihen mit zusammen 605 Einzelversuchen, die wir mit Hafer, weifsem Senf, Möhren und Futterrüben ausgeführt und in ihren Mittelergebnissen oben zusammengestellt haben, berechnet sich, dafs, wenn man den aus der Salpeterdüngung im Ertrag zurückerhaltenen Stickstoff gleich 100 setzt, aus der Ammoniakdüngung **94** Stickstoff zurückerhalten sind. Und dies Ergebnis deckt sich genau mit dem Resultat, welches wir bei unsern umfassenden Versuchen über die Umwandlung des Ammoniakstickstoffs in Salpeterstickstoff erhalten haben und welches darin besteht, dafs aus je 100 Teilen in den Kulturboden gebrachten Ammoniakstickstoffs bis zu **93** Teile Salpeterstickstoff entstehen.

Wie erklärt sich dieser Widerspruch?

Aus 100 Teilen in den Boden gebrachten Ammoniakstickstoffs bilden sich **93** Teile Salpeterstickstoff, und aus dem in den Boden gebrachten Ammoniakstickstoff liefern die Pflanzen **94** Stickstoff in ihren Erträgen zurück, wenn man den unter gleichen Verhältnissen aus Salpeterdüngung zurückgewonnenen Stickstoff gleich 100 setzt. So haben es die Gefäfsversuche mit grofser Genauigkeit festgestellt.

Die Feldversuche aber haben als Mittelresultat ergeben, dafs Ertrag und Ausnutzung der Ammoniakdüngung nicht 93 oder 94, sondern nur **70** betragen haben, wenn man Ertrag und Ausnutzung des Salpeterstickstoffs gleich 100 setzt.

Wie ist dieser Widerspruch zu lösen?

Um den durch 100 kg Salpeterstickstoff erzielbaren Ertrag zu erhalten, hat man rund 110 kg Ammoniakstickstoff in den Boden zu bringen. So haben es unsere Gefäfsversuche ergeben. Wie ist es nun zu erklären, dafs bei den Feldkulturen nicht 110, sondern rund 140 kg Ammoniakstickstoff nötig waren, um die durch 100 kg Salpeterstickstoff erzielte Wirkung zu erhalten? Wie kommt es, dafs im Mittel der Feldkulturen die durch Gefäfsversuche festgestellte, theoretisch erzielbare Wirkung des Ammoniakstickstoffs bei weitem nicht erreicht worden ist?

Wir wollen, um eine Lösung zu finden, zunächst die folgende Frage stellen:

Ist bei Ausführung der Feldversuche die Ammoniaksalzdüngung etwa zu spät gegeben?

Es bleibe dahingestellt, ob die Kulturpflanzen nicht nur den Salpeterstickstoff, sondern auch den Ammoniakstickstoff direkt aufnehmen und verarbeiten können. Sind sie tatsächlich imstande, Ammoniakstickstoff direkt zu verarbeiten, so bleibt doch immerhin die Möglichkeit bezw. die Wahrscheinlichkeit, dafs der Salpeterstickstoff die weitaus zuträglichere Form der Pflanzennahrung ist. Und es ist der Fall denkbar, dafs bei einer verhältnismäfsig spät gegebenen Ammoniaksalzdüngung die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure zu langsam erfolgen kann, langsamer, als die Pflanzen den Salpeterstickstoff nötig

haben, so dafs infolge davon die Wirkung der Ammoniaksalzdüngung hinter derjenigen der Salpeterdüngung zurückbleibt.

Ob dies bei den vorliegenden Versuchen der Fall gewesen ist, müssen wir prüfen, und die Prüfung ist leicht. Hat der Ammoniakstickstoff sich zu spät in Salpetersäure verwandelt, ist er so spät von den Pflanzen aufgenommen worden, dafs er nicht mehr in ganzer Menge zur Vermehrung der Erntesubstanz verwendet werden konnte, so mufs sich unverbrauchter Stickstoff bezw. eine Anhäufung von Stickstoff in der betreffenden Erntesubstanz finden. Die bei Ammoniakdüngung erhaltene Erntesubstanz mufs dann also prozentisch reicher an Stickstoff sein, als die bei Salpeterdüngung gewonnene. Und ferner: hat die Ammoniakdüngung geringer gewirkt, weil sie zu spät gegeben war, so mufs man bei denjenigen Versuchen, bei welchen das Ammoniaksalz ungeteilt bei der Einsaat gegeben war, eine bessere Wirkung erhalten haben, als bei geteilt (zur Hälfte bei der Einsaat, zur Hälfte als Kopfdünger) gegebener Ammoniaksalzdüngung.

Also prüfen wir dies. Zunächst: ist der prozentische Stickstoffgehalt in der nach Ammoniakdüngung erhaltenen Erntesubstanz gröfser als in der nach Salpeterdüngung erhaltenen? Nein. Denn setzt man die durch Salpeterdüngung erzeugte Erntemasse gleich 100, so hat — wie wir oben gezeigt haben — der Ammoniakstickstoff **70** erbracht, und setzt man die aus dem verwendeten Salpeterstickstoff in der Erntemasse zurückerhaltene Stickstoffmenge gleich 100, so hat die aus dem verwendeten Ammoniakstickstoff zurückerhaltene Stickstoffmenge **ebenfalls 70** betragen. Es hat also keine Anhäufung von unverbrauchtem Stickstoff, keine Erhöhung des prozentischen Stickstoffgehaltes in der nach Ammoniakdüngung gewonnenen Erntemasse im Vergleich zu der nach Salpeterdüngung gewonnenen stattgefunden.

Dann also die andere Frage:

Hat die ungeteilt gegebene Ammoniakdüngung etwa besser als die geteilt gegebene gewirkt?

Ich will die Mittelergebnisse der vergleichbaren Versuche hier zusammenstellen. Je 15,5 kg Ammoniakstickstoff (1 dz Chilisalpeter entsprechend) haben erbracht:

	wenn die gesamte Ammoniaksalzdg. bei der Einsaat gegeben war:	wenn die Hälfte der Ammoniaksalzdg. bei der Einsaat, die andere Hälfte als Kopfdg. gegeben war:
Gerstekörner . .	281 kg	336 kg
Haferkörner . . .	203 „	277 „
Roggenkörner . .	275 „	278 „
Kartoffeln. . . .	1696 „	1622 „
Zuckerrüben . .	2696 „	2588 „
Futterrüben . . .	2741 „	2185 „

Aus diesen Zahlen ersieht man, dafs bei Gerste und Hafer das Ammoniaksalz nicht nur nicht geringer, sondern noch erheblich besser gewirkt hat, wenn es nicht in ganzer Menge bei der Einsaat, sondern zur Hälfte bei der Einsaat, zur Hälfte als Kopfdüngung gegeben war. Daraus aber ergibt sich, dafs die geringere Wirkung des Ammoniaksalzes im Vergleich zum Chilisalpeter, soweit sie Gerste und Hafer betrifft, nicht darin ihre Ursache finden kann, dafs der Ammoniakstickstoff sich nicht zeitig genug in Salpeterstickstoff verwandelt hat.

Bei den mit Roggen, Kartoffeln und Zuckerrüben ausgeführten Versuchen ist im Mittel kein beachtenswerter Wirkungsunterschied zwischen geteilt und ungeteilt gegebener Ammoniaksalzdüngung entstanden, während bei den Futterrübenversuchen die ungeteilt gegebene Ammoniakdüngung höhere Erträge geliefert hat als die geteilt gegebene. Aber dies Ergebnis kann nicht darauf zurückgeführt werden, dafs bei der geteilt gegebenen Ammoniakdüngung die Umwandlung in Salpeterstickstoff zu langsam bezw. zu spät eingetreten ist. Denn auch die Salpeterdüngung hat bei Futterrüben in vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ammoniakdüngung erheblich besser gewirkt, wenn sie bei der Einsaat in ganzer Menge gegeben war. Es mufs demnach im Bedürfnis der Futterrüben liegen, den Stickstoff möglichst früh zur Verfügung zu haben, nicht nur den in Form von Ammoniaksalz, sondern auch den in Form von Chilisalpeter verwendeten.

Somit wäre die oben gestellte Frage mit nein zu beantworten; wir müssen weiter suchen und fragen:

Sind die Äcker, auf welchen die Versuche ausgeführt worden sind, etwa zu kalkarm gewesen?

Wie oben gezeigt, kann ein erhöhter Gehalt des Bodens an kohlensaurem Kalk den Vorgang der Salpeterbildung sehr beschleunigen, und es wäre somit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs es den Äckern, die wir für unsere Versuche gewählt haben, in manchen Fällen an Kalk gefehlt hat, um den Ammoniakstickstoff schnell genug in Salpeterstickstoff umzuwandeln. Die Äcker waren zum Teil sehr arm an Kalk. Es waren Sandböden darunter, die so wenig kohlensauren Kalk enthielten, dafs dieser der Menge nach nicht bestimmt werden konnte. Auch Lehmböden fanden sich, deren Gehalt nur 0,01 bis 0,05 % betrug, während andere reich waren, mehrere Prozent kohlensauren Kalks enthielten.

Wir wollen versuchen, ob sich als Regel herausstellt, dafs auf den kalkärmeren Böden der Ammoniakstickstoff weniger gut als auf den kalkreicheren gewirkt hat. Es sei einerseits das Mittel aus denjenigen Versuchen berechnet, die auf Böden mit weniger als 0,25 %, andrerseits das Mittel der Versuche, die auf Böden mit mehr als 0,25 % kohlensauren Kalks ausgeführt waren.

Das Ergebnis dieser Berechnung ist folgendes:

Setzt man die Wirkung des Chilisalpeters gleich 100, so hat die Wirkung des Ammoniaksalzes betragen:

auf kalkärmeren, weniger als 0,25 % kohlensauren Kalks enthaltenden Böden **80**
(Mittel aus 64 Versuchsreihen),

auf kalkreicheren, mehr als 0,25 % kohlensauren Kalks enthaltenden Böden **63**
(Mittel aus 62 Versuchsreihen).

Dies Ergebnis ist befremdend. Auf den kalkärmeren Böden hat die Ammoniakdüngung nicht nur nicht geringer, sondern erheblich besser als auf den kalkreicheren gewirkt. Mangel an kohlensaurem Kalk ist demnach nicht Ursache gewesen, dafs bei den Feldversuchen die erzielbare Wirkung der Ammoniakdüngung nicht erreicht worden ist.

Woher aber kommt es, dafs die Ammoniakdüngung auf den kalkreicheren Böden durchschnittlich geringer als auf den kalk-

ärmeren gewirkt hat? Sollte der höhere Kalkgehalt die Salpeterbildung etwa zu sehr beschleunigt haben? Sollte das Ammoniak sich vielleicht zu schnell in Salpetersäure verwandelt haben, schneller, als die Pflanzen den Salpeterstickstoff aufnehmen und verarbeiten konnten, so dafs Stickstoffverlust durch Versickerung entstehen konnte. Nein, das ist ausgeschlossen. Denn wenn Regenwasser den aus Ammoniak entstandenen Salpeterstickstoff verdrängen konnte, so hätte es genau so auch den in Form von Chilisalpeter in den Boden gebrachten Stickstoff verdrängen müssen. Ist aber dieser Erklärungsgrund ausgeschlossen, so bleibt uns wohl nur noch der folgende:

Der kohlensaure Kalk des Bodens hat sich mit dem schwefelsauren Ammoniak chemisch umgesetzt. Es ist schwefelsaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak entstanden, und aus dem kohlensauren Ammoniak ist durch Verdunstung Stickstoff verlorengegangen.

Wir müssen diese Frage, die sehr wichtig zu sein scheint, genau prüfen. Also:

Ist es möglich, dafs aus einem mit Ammoniaksalz gedüngten Boden Stickstoffverluste durch Ammoniakverdunstung entstehen?

Es liegt von vornherein die Wahrscheinlichkeit vor, dafs diese Frage bejaht werden kann. Allgemein ist ja bekannt, dafs man Ammoniaksalz nicht mit Thomasmehl vermengen darf. Eine Mischung von Thomasmehl mit schwefelsaurem Ammoniak entwickelt den bekannten, stechenden Ammoniakgeruch, und läfst man solche Mischung ausgebreitet an der Luft liegen, so verflüchtigt sich viel Stickstoff. Aber auch wenn man Ammoniaksalz mit feuchter, kalkreicher Erde mengt, tritt Ammoniakgeruch auf. Und läfst man dies Gemenge ausgebreitet an der Luft liegen, so treten erhebliche Verluste an Stickstoff ein. Es liegt also die Wahrscheinlichkeit vor, dafs, wenn der Acker mit Ammoniaksalz bestreut und dasselbe nur oberflächlich eingeeggt wird, ein Teil des Ammoniaks durch Verdunstung verlorengeht, und zwar um so mehr, je sandiger und kalkreicher der Boden ist, und je mehr Sonne und Wind auf ihn wirken.

Sigmund Hals (jetzt Vorstand der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Christiania) hat im Sommer 1901 bei uns einige Versuche über diese Frage ausgeführt.

Es wurden 1500 g feuchter Sandboden (7,6 % kohlensauren Kalk enthaltend) mit 2,3574 g schwefelsaurem Ammoniak (0,5 g Stickstoff entsprechend) vermischt. Die Mischung wurde in eine flache, viereckige Glasschale von 20 cm Länge, 15 cm Breite und 4,5 cm Tiefe gebracht und gleichmäfsig ausgebreitet. Die Glasschale wurde ins Freie gestellt und nach 5 Tagen geprüft, wieviel Stickstoff verlorengegangen war.

Bei einem andern Versuch wurde das Ammoniaksalz nicht mit dem Boden vermengt, sondern, nachdem der Boden in die Schale gefüllt und gleichmäfsig ausgebreitet war, oben aufgestreut, und bei einem dritten Versuch wurde dem Boden 1 % Kalkmergel (87,82 % kohlensauren Kalks enthaltend) zugefügt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind folgende:

	Stickstoffverlust nach Ablauf von 5 Tagen
1. Boden ohne Mergelzusatz, Ammoniaksalz mit Boden vermischt	31,3 %
2. Boden ohne Mergelzusatz, Ammoniaksalz oben aufgestreut	43,2 %
3. Boden mit Mergelzusatz, Ammoniaksalz mit Boden vermischt	34,8 %
4. Boden mit Mergelzusatz, Ammoniaksalz oben aufgestreut	43,6 %

Die gleiche Versuchsreihe wurde mit einem Lehmboden, der 0,83 % kohlensauren Kalks enthielt, ausgeführt und dabei folgendes erhalten:

	Stickstoffverlust nach Ablauf von 5 Tagen
1. Boden ohne Mergelzusatz, Ammoniaksalz mit Boden vermischt	23,0 %
2. Boden ohne Mergelzusatz, Ammoniaksalz oben aufgestreut	23,6 %
3. Boden mit Mergelzusatz, Ammoniaksalz mit Boden vermischt	25,8 %
4. Boden mit Mergelzusatz, Ammoniaksalz oben aufgestreut	27,2 %

In gleicher Richtung wurden auch durch Dr. Münzinger in unserm Laboratorium Versuche ausgeführt.

Zu diesen Versuchen diente

a. ein kalkarmer, nur 0,07 % kohlensauren Kalk enthaltender Sandboden,
b. der gleiche Boden, dem aber 1 % Mergel (88 % kohlensauren Kalk enthaltend) beigefügt war.

Die Anordnung der Versuche war folgende:

Versuch 1.

In ein rundes Glasgefäfs von 18 cm Höhe und 16 cm Durchmesser, welches für 3 kg feuchten Boden Raum hatte, wurde ein Gemenge von 1 kg feuchtem Boden und 4,715 g schwefelsaurem Ammoniak (1 g Stickstoff entsprechend) gefüllt, und diese Schicht wurde mit 2 kg des gleichen Bodens bedeckt.

Versuch 2.

In ein gleiches Gefäfs wurde 1 kg Boden, dann die Mischung aus 1 kg Boden mit Ammoniaksalz (1 g Stickstoff entsprechend), dann 1 kg Boden geschichtet.

Versuch 3.

In ein gleiches Glasgefäfs wurden 2 kg Boden geschichtet und diese Schicht wurde mit der Mischung aus 1 kg Boden und Ammoniaksalz (1 g Stickstoff) überdeckt.

Bei Versuch 1 fand sich also das Ammoniaksalz in der untersten 6 cm hohen Bodenschicht, bei Versuch 2 in der mittleren, bei Versuch 3 in der obersten Schicht.

Die drei Versuche wurden einerseits mit dem kalkarmen Boden **a**, anderseits mit dem gleichen, 1 % Mergel enthaltenden Boden **b** ausgeführt.

Die 6 Glasgefäfse setzten wir ins Freie und stellten nach Ablauf von 10 Tagen fest, wieviel von dem in den Boden gebrachten Ammoniakstickstoff noch vorhanden war. Es ergab sich folgendes:

Setzt man die dem Boden beigefügte Menge von Ammoniakstickstoff gleich 100, so wurde nach Ablauf von 10 Tagen wiedergefunden:

a. Bei den mit kalkarmem Sandboden ausgeführten Versuchen:

Versuch 1. Ammoniak in die unterste Bodenschicht gebracht 100

Versuch 2. Ammoniak in die mittlere Bodenschicht gebracht 100

Versuch 3. Ammoniak in die oberste Bodenschicht gebracht 95

b. Bei den mit 1 % Kalkmergel enthaltenden Sandboden ausgeführten Versuchen:

Versuch 1. Ammoniak in die unterste Bodenschicht gebracht 99

Versuch 2. Ammoniak in die mittlere Bodenschicht gebracht 98

Versuch 3. Ammoniak in die oberste Bodenschicht gebracht 65

Diese Versuche zeigen ein deutliches Resultat. Bei den mit äufserst kalkarmem Sandboden ausgeführten Versuchen hatte sich nur ein geringer Teil des schwefelsauren Ammoniaks in kohlensaures Ammoniak umsetzen können. Die Ammoniakverdunstung war infolgedessen sehr gering gewesen. Sie betrug nur 5 %, und dieser Verlust war nur da entstanden, wo das Ammoniaksalz sich in der obersten Bodenschicht befand.

Bei den mit 1 % Kalkmergel enthaltendem Boden ausgeführten Versuchen hatte das schwefelsaure Ammoniak sich (wie man annehmen darf) vollständig in kohlensaures Ammoniak umgesetzt, und hier waren bei Versuch 3, bei welchem das Ammoniaksalz sich in der obersten Bodenschicht befand, nicht weniger als **35** % durch Verdunstung verlorengegangen, während bei den Versuchen 2 und 1, bei welchen das Ammoniaksalz in die mittlere und unterste Bodenschicht gebracht war, nur ein unmerklicher Stickstoffverlust festgestellt werden konnte. Die bedeckende Bodenschicht hatte das Ammoniak vor Verdunstung geschützt.

Gefäſsversuche über die Frage der Ammoniakverdunstung.

Wir haben zur weiteren Kontrolle und Ergänzung obiger Ergebnisse in Gemeinschaft mit Dr. R. Dorsch im Sommer 1903 einige Gefäſsversuche über

die Frage der Ammoniakverdunstung

ausgeführt. Zu den Versuchen diente einerseits ein kalkarmer Lehmboden von folgender Zusammensetzung:

0,25 %	**kohlensaurer Kalk** . . .	84 % Staub
0,145 %	Phosphorsäure	9 % Feinsand
0,166 %	Kali	3 % Grobsand
0,066 %	Stickstoff	4 % Kies

anderseits ein kalkreicher Löſsboden von folgender Zusammensetzung:

13,0 %	**kohlensaurer Kalk** . . .	81 % Staub
0,134 %	Phosphorsäure	16 % Feinsand
0,111 %	Kali	1 % Grobsand
0,072 %	Stickstoff	2 % Kies

Je 32 Vegetations-Gefäſse von 20 cm Durchmesser und 20 cm Höhe wurden am 2. März mit je 6 kg der Böden gefüllt und, wie folgt, mit schwefelsaurem Ammoniak (2 g Stickstoff für das Gefäſs) gedüngt:

Versuch 1: blieb ohne Ammoniakdüngung.

Versuch 2: Die Erde wurde am 2. März ohne Zusatz von Ammoniaksalz eingefüllt und blieb bis zum 25. März stehen. Am 25. März wurde die gesamte Erde herausgenommen, mit Ammoniaksalz vermischt, wieder eingefüllt und an demselben Tage mit Hafer eingesät.

Versuch 3—6: Die Erde wurde am 2. März eingefüllt und das Ammoniaksalz an demselben Tage oben aufgestreut.

Versuch 3 blieb dann stehen, bis am 25. März eingesät wurde.

Bei Versuch 4 wurden am 2. März 150 ccm, bei Versuch 5 300 ccm, bei Versuch 6 450 ccm Wasser auf die Oberfläche der Erde gegossen, um das Ammoniaksalz einzuwaschen. Dann blieben die Gefäfse stehen und wurden am 25. März eingesät.

Versuch 7: Die Gefässe wurden am 2. März zunächst mit 4,5 kg Erde, dann mit der Mischung aus Ammoniaksalz und 1,5 kg Erde gefüllt.

Versuch 8: Die Gefäfse wurden am 2. März zunächst mit 3 kg Erde, dann mit der Mischung aus Ammoniaksalz und 3 kg Erde gefüllt.

Versuch 9: Die Gefäfse wurden am 2. März zunächst mit 1,5 kg Erde, dann mit der Mischung aus Ammoniaksalz und 4,5 kg Erde gefüllt.

Versuch 10: Die Gefäfse wurden am 2. März mit der Mischung aus 6 kg Erde und Ammoniaksalz gefüllt.

Durch die bei den Versuchen 7 bis 10 befolgte Art der Düngung wurde bewirkt, dafs das Ammoniaksalz

bei Versuch 7 bis zu 5 cm Tiefe
„ „ 8 „ „ 10 „ „
„ „ 9 „ „ 15 „ „
„ „ 10 „ „ 20 „ „

mit dem Boden vermischt wurde. Die Gefäfse blieben dann bis zum 25. März stehen und wurden eingesät.

Am 23. Juli wurde der Hafer reif geerntet.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, und der besseren Übersicht halber haben wir die Höhe der Stickstoffausnutzung auf S. 88 und 89 graphisch dargestellt. Auch 2 photographische Aufnahmen, die am 2. Juli hergestellt wurden, finden sich auf Seite 90 und 91 wiedergegeben.

Ergebnisse der Versuchs-

I. Hafer auf kalk-

	Differenzdüngung. Stickstoff in Form von schwefels. Ammoniak g	Nr. des Versuchs	Erträge an Trockensubstanz			
			Erträge der Einzelversuche		Mittelerträge	
			Stroh g	Körner g	Stroh g	Körner g
	0	1	5,5 6,2 5,7 6,3	2,2 2,4 2,7 2,6	5,9	2,5
Bei der Einsaat (25. März) mit dem ganzen Boden vermischt:	2	2	104,9 104,1 104,1 105,0	83,0 83,8 75,8 82,5	104,5	81,3
23 Tage vor der Einsaat (2. März) aufgestreut und eingegossen mit: 0 ccm Wasser	2	3	97,6 95,7 93,8	77,7 75,7 69,7	95,7	74,4
150 „ „	2	4	100,0 95,2 98,6	78,2 71,9 76,2	97,9	75,4
300 „ „	2	5	98,1 98,9 102,5	74,3 75,4 79,1	99,8	76,3
450 „ „	2	6	103,3 96,2 99,4	80,7 75,5 76,4	99,6	77,5
23 Tage vor der Einsaat (2. März) vermischt mit: 1,5 kg Boden (bis zu 5 cm tief)	2	7	99,9 102,5 102,8	70,4 78,0 78,5	101,7	75,6
3,0 kg Boden (bis zu 10 cm tief)	2	8	101,7 101,8 99,0	80,0 76,9 76,4	100,8	77,8
4,5 kg Boden (bis zu 15 cm tief)	2	9	102,8 101,8 99,6	80,6 77,0 77,9	101,4	78,5
6,0 kg Boden (bis zu 20 cm tief)	2	10	102,8 101,3 100,9	76,5 78,5 76,7	101,7	77,2

reihe 250. Tabelle 1.

armem Lehmboden.

Mehrerträge gegen stickstofffreie Düngung		Stickstoff in der Erntesubstanz				Auf je 100 Teile des in der Düngung gegebenen Stickstoffs sind in der Ernte zurückgewonnen worden
		Stickstoff in je 100 g Trockensubstanz		Stickstoff in der gesamten Ernte	Mehrernte an Stickstoff	
Stroh g	Körner g	Stroh g	Körner g	g	g	Teile
—	—	0,254	1,129	0,043	—	—
98,6	78,8	0,245	1,295	1,309	1,266	63
89,8	71,9	0,219	1,120	1,043	1,000	50
92,0	72,9	0.219	1,146	1,078	1,035	52
93,9	73,8	0,219	1,234	1,160	1,117	56
93,7	75,0	0,228	1,234	1,183	1,140	57
95,8	73,1	0,219	1,304	1.209	1,166	58
94,9	75,3	0,263	1,260	1,245	1,202	60
95,5	76,0	0,289	1,260	1,282	1,239	62
95,8	74,7	0,245	1.304	1,256	1,213	61

Ergebnisse der Versuchs-

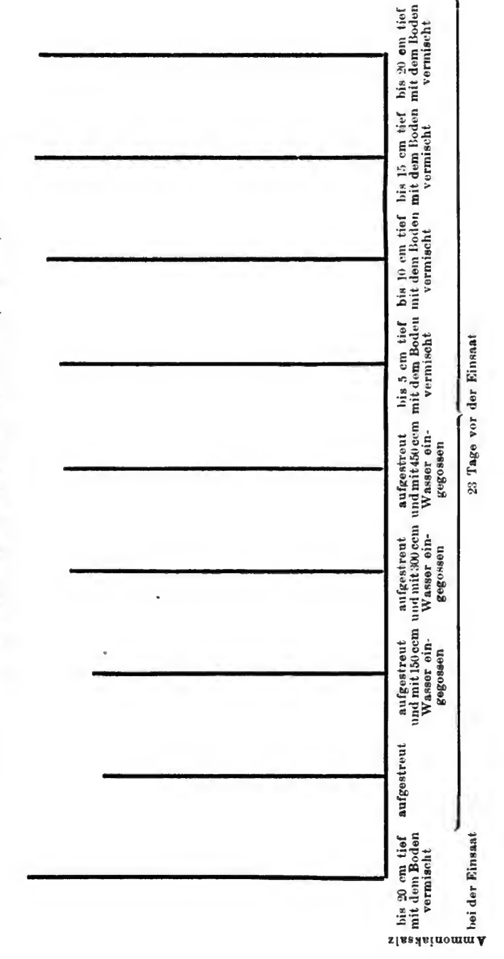
II. Hafer auf kalk-

		Differenzdüngung: Stickstoff in Form von schwefels. Ammoniak g	Nr. des Versuchs	Erträge an Trockensubstanz: Erträge der Einzelversuche: Stroh g	Erträge der Einzelversuche: Körner g	Mittelerträge: Stroh g	Mittelerträge: Körner g
		0	1	5,0 5,1 5,0 5,9	1,6 1,2 1,8 1,8	5,3	1,6
Bei der Einsaat (25. März) mit dem ganzen Boden vermischt:		2	2	107,3 110,7 105,3 107,5	83,0 83,9 77,9 80,7	107,7	81,4
23 Tage vor der Einsaat (2. März) aufgestreut und eingegossen mit:	0 ccm Wasser	2	3	53,0 56,9 58,3	32,5 31,7 31,7	56,1	32,0
	150 „ „	2	4	69,3 70,1 72,0	44,0 48,0 46,6	70,5	46,2
	300 „ „	2	5	74,6 69,6 69,8	47,2 45,5 46,5	71,3	46,4
	450 „ „	2	6	72,3 72,0 69,1	50,5 51,1 45,7	71,1	49,1
23 Tage vor der Einsaat (2. März) vermischt mit:	1,5 kg Boden (bis zu 5 cm tief)	2	7	94,6 95,4 93,1	72,7 77,8 73,7	94,4	74,7
	3,0 kg Boden (bis zu 10 cm tief)	2	8	104,1 102,5 101,5	85,0 83,4 84,4	102,7	84,3
	4,5 kg Boden (bis zu 15 cm tief)	2	9	107,3 110,0 103,7	85,9 90,7 86,7	107,0	87,8
	6,0 kg Boden (bis zu 20 cm tief)	2	10	104,9 102,9 105,6	92,7 81,5 88,9	104,5	87,7

reihe 250. Tabelle 2.

reichem Löfsboden.

Mehrerträge gegen stickstofffreie Düngung		Stickstoff in der Erntesubstanz				Auf je 100 Teile des in der Düngung gegebenen Stickstoffs sind in der Ernte zurückgewonnen worden
		Stickstoff in je 100 g Trockensubstanz		Stickstoff in der gesamten Ernte	Mehrernte an Stickstoff	
Stroh g	Körner Stroh	Stroh g	Körner g	g	g	Teile
—	—	0,376	1,488	0,044	—	—
102,4	79,8	0,245	1,348	1,361	1,317	66
50,8	30,4	0,228	1,068	0,470	0,426	21
65,2	44,6	0,219	1,068	0,648	0,604	30
66,0	44,8	0,219	1,050	0,643	0,599	30
65,8	47,5	0,219	1,050	0,671	0,627	31
89,1	73,1	0,245	1,164	1,101	1,057	53
97,4	82,7	0,236	1,260	1,305	1,261	63
101,7	86,2	0,245	1,208	1,323	1,279	64
99,2	86,1	0,228	1,251	1,335	1,291	65


Darstellung der Stickstoffausnutzung (1 mm = 1 % Ausnutzung).
Versuche mit Hafer auf kalkarmem Lehmboden (V.-R. 250).
bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt
aufgestreut
aufgestreut und mit 150 ccm Wasser eingegossen
aufgestreut und mit 300 ccm Wasser eingegossen
aufgestreut und mit 450 ccm Wasser eingegossen
bis 5 cm tief mit dem Boden vermischt
bis 10 cm tief mit dem Boden vermischt
bis 15 cm tief mit dem Boden vermischt
bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt
bei der Einsaat
23 Tage vor der Einsaat
Ammoniaksalz

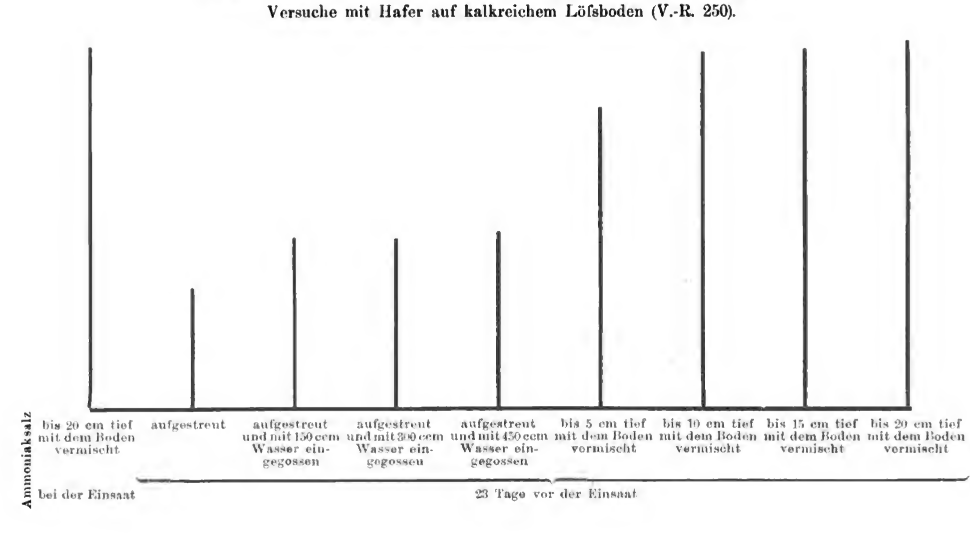
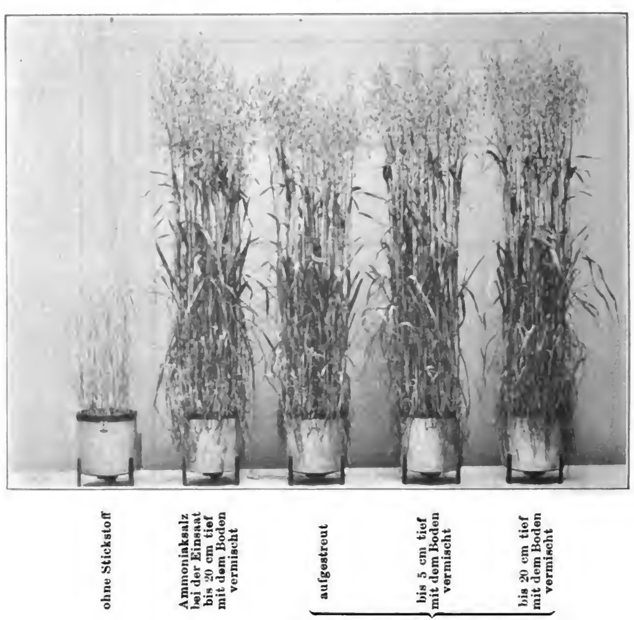

Darstellung der Stickstoffausnutzung (1 mm = 1 % Ausnutzung).
Versuche mit Hafer auf kalkreichem Löfsboden (V.-R. 250).
Ammoniaksalz
bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt
aufgestreut
aufgestreut und mit 150 ccm Wasser eingegossen
aufgestreut und mit 300 ccm Wasser eingegossen
aufgestreut und mit 450 ccm Wasser eingegossen
bis 5 cm tief mit dem Boden vermischt
bis 10 cm tief mit dem Boden vermischt
bis 15 cm tief mit dem Boden vermischt
bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt
bei der Einsaat
23 Tage vor der Einsaat

Abb. 1. Versuche auf **kalkarmem** Lehmboden.



ohne Stickstoff | Ammoniaksalz bei der Einsaat bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt | aufgestreut | bis 5 cm tief mit dem Boden vermischt | bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt

Ammoniaksalz 23 Tage vor der Einsaat

Die Versuche geben ein sehr anschauliches Bild. Von je 100 Teilen in den Boden gebrachten Ammoniakstickstoffs sind bei Versuch 2, bei welchem das Ammoniaksalz erst am Tage der Einsaat mit dem Boden, und zwar mit der ganzen Bodenmenge, also bis zu 20 cm Tiefe, vermengt wurde, 63 und 66 Teile Stickstoff in den Erträgen zurückgewonnen. Setzt man die bei Versuch 2 zurückerhaltene Stickstoffmenge gleich 100, so berechnet sich für die übrigen Versuche die folgende Stickstoffausnutzung:

Abb. 2. Versuche auf **kalkreichem** Löſsboden.



ohne Stickstoff — Ammoniaksalz bei der Einsaat bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt — aufgestreut — bis 5 cm tief mit dem Boden vermischt — bis 20 cm tief mit dem Boden vermischt

Ammoniaksalz 23 Tage vor der Einsaat

		Differenzdüngung. Stickstoff in Form von schwefels. Ammoniak g	Nr. des Versuchs	Ausnutzung des Ammoniakstickstoffs bei Versuchen auf kalkarmem Lehmboden	Ausnutzung des Ammoniakstickstoffs bei Versuchen auf kalkreichem Löſsboden
Bei der Einsaat (25. März) mit dem ganzen Boden vermischt:		2	2	100	100
23 Tage vor der Einsaat (2. März) aufgestreut und eingegossen mit:	0 ccm Wasser	2	3	79	32
	150 „ „	2	4	82	46
	300 „ „	2	5	88	45
	450 „ „	2	6	90	48
23 Tage vor der Einsaat (2. März) vermischt mit:	1,5 kg Boden (bis zu 5 cm tief)	2	7	92	80
	3,0 kg Boden (bis zu 10 cm tief)	2	8	95	96
	4,5 kg Boden (bis zu 15 cm tief)	2	9	98	97
	6,0 kg Boden (bis zu 20 cm tief)	2	10	96	98

Man sieht aus diesen Ergebnissen auf das deutlichste, dafs bei den Versuchen auf kalkarmem Lehmboden nur geringe Stickstoffverluste entstanden sind, und dafs diese Verluste mit grofser Regelmäfsigkeit um so geringer waren, je mehr das Ammoniak infolge tieferen Einbringens oder tieferen Einwaschens des Ammoniaksalzes gegen Verdunstung geschützt war. Überraschend deutlich und regelmäfsig aber zeigen sich die grofsen Stickstoffverluste, die bei den mit kalkreichem Löfsboden ausgeführten Versuchen entstanden sind, und die sich erheblich verminderten, wenn Verhältnisse hergestellt wurden, die der Ammoniakverdunstung entgegenwirkten.

Hauptergebnisse der Ammoniakdüngungsversuche.

Als Hauptergebnisse der oben besprochenen Forschungen sind folgende zu nennen:

1. Der in Form von schwefelsaurem Ammoniak in den Boden gebrachte Stickstoff geht unter günstigen Verhältnissen schnell in Salpetersäure über. Wärme, Durchlüftung des Bodens, starke Verdünnung der Ammoniaklösung und hoher Kalkgehalt beschleunigen die Salpeterbildung. Den gröfsten Einflufs übt der Wärmegrad des Bodens aus.

2. Es scheint in der Regel unnötig zu sein, besondere, auf Beschleunigung der Salpeterbildung gerichtete Mafsnahmen zu treffen. Nur saure Böden werden hier die Ausnahme bilden. Man hat diese mit Kalk zu düngen, um das Ammoniaksalz zu ungehinderter Wirkung zu bringen.

3. Von je 100 Teilen in den Boden gebrachten Ammoniakstickstoffs haben wir im Höchstfall **93** Teile Salpeterstickstoff erhalten; der Rest hat sich der Salpeterbildung entzogen.

4. Bei Gefäfsversuchen haben wir ein hiermit im Einklang stehendes Ergebnis erhalten. Die Stickstoffausnutzung bei Ammoniakdüngung berechnet sich im Mittel aller Versuche auf 94, wenn man die bei Salpeterdüngung erhaltene = 100 setzt.

5. Bei Feldversuchen haben wir die durch Gefäfsversuche festgestellte, also die erzielbare Ammoniakwirkung (94 % der Salpeterwirkung) nicht oder nur ausnahmsweise erhalten. Im Mittel aller Versuche berechnen sich Erträge und Stickstoffausnutzung bei Ammoniaksalzdüngung zu 70, wenn man die entsprechenden bei Salpeterdüngung erhaltenen Zahlen = 100 setzt.

6. Aus unsern Versuchen ergibt sich, dafs die im Durchschnitt um 30% gegen den Chilisalpeter zurückgebliebene Wirkung und Ausnutzung der Ammoniaksalzdüngung in erster Reihe auf Stickstoffverluste, die durch Ammoniakverdunstung entstanden sind, zurückgeführt werden mufs. Laboratoriumsarbeiten und Gefäfs-Düngungsversuche haben gezeigt, dafs aus dem kohlensauren Ammoniak, welches sich durch Umsetzung des schwefelsauren Ammoniaks mit dem kohlensauren Kalk des Bodens bildet, erhebliche Ammoniakverdunstung entstehen kann, wenn der Boden reich an kohlensaurem Kalk ist, das Ammoniaksalz nur flach untergebracht wird und Sonne und Wind auf den Boden wirken.

7. Im Einklang hiermit hat sich gezeigt, dafs die auf kalkarmen Böden ausgeführten Versuche durchschnittlich eine bessere Ausnutzung des Ammoniaks ergeben haben als die auf kalkreicheren Böden ausgeführten. Es ist demnach unrichtig, wenn man gemeint hat, dafs die Wirkung der Ammoniaksalzdüngung um so gesicherter sei, je mehr kohlensaurer Kalk der Boden enthalte. Der Kalkgehalt des Bodens übt nach zwei entgegengesetzten Richtungen Einflufs auf die Wirkung der Ammoniaksalzdüngung aus. Einerseits beschleunigt er die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure, anderseits aber beschleunigt er auch die Umwandlung des nicht flüchtigen schwefelsauren Ammoniaks in flüchtiges kohlensaures Ammoniak, und dies ist, wie wir gezeigt haben, unter Umständen nachteilig.

8. Es sei darauf hingewiesen, dafs schon R. Warington[1]) davor gewarnt hat, sehr kalkreiche Böden mit Ammoniaksalz zu düngen, und dafs auch französische Forscher auf Stickstoffverluste bei Ammoniaksalzdüngung aufmerksam gemacht haben. Man will gefunden haben, dafs die Düngung mit Ammoniaksalz auf schwerem Boden durchweg besser gewirkt hat als auf leichtem Sandboden. Deherain führt sogar Versuche an, bei welchen das Ammoniaksalz auf leichtem Boden fast wirkungslos geblieben ist, und Versuche, die auf Deherains Veranlassung von Dr. E. Guistinani ausgeführt wurden, haben ergeben, dafs bei Mischungen von Boden mit Ammoniaksalz und

---

[1]) „The comperative value of Nitrate of Sodium and Sulphate of Ammonium as Manures" 1900.

kohlensaurem Kalk bedeutende Stickstoffverluste entstanden sind[1]).

Weiter von uns eingeleitete Forschungen werden die praktische Bedeutung dieser Frage näher feststellen. Zunächst darf gesagt werden, dafs sandige und zugleich kalkreiche Böden am wenigsten für Ammoniaksalzdüngung geeignet sind, und dafs man bei diesen vor allem Kopfdüngung mit Ammoniaksalz vermeiden soll. Lehmböden von mäfsigem Kalkgehalt werden am geeignetsten für Ammoniaksalzdüngung, sein und es bleibt zu prüfen, ob man durch tieferes Unterbringen des Salzes (einpflügen oder einkrümmern, anstatt eineggen oder obenaufstreuen) eine zuverlässigere Wirkung des Ammoniakstickstoffs erzielen kann.

9. Bezüglich der für Ammoniakdüngung mehr oder weniger geeigneten Pflanzenarten bleibt zu bemerken, dafs wir die relativ geringste Wirkung vom Ammoniakstickstoff bei Rübenkulturen erhalten haben. Roggen, Hafer, Gerste und besonders Kartoffeln brachten die Ammoniaksalzdüngung erheblich besser zur Wirkung als Zucker- und Futterrüben.

---

[1]) Annales agronomiques T. 25.

Piererische Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co. in Altenburg.



